Infrarotspektroskopische Untersuchungen zum Mechanismus des Wasserstoff-Spillover-Effekts an Reformierkatalysatoren

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Cornelia Lentes-Wagner
aus Wuppertal

Düsseldorf
1987

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543909_0022

Infrarotspektroskopische Untersuchungen zum Mechanismus des Wasserstoff-Spillover-Effekts an Reformierkatalysatoren

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Cornelia Lentes-Wagner

aus Wuppertal

Düsseldorf

1987

1. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Baumgarten

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H.-H. Perkampus

3. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Wedler (Universität Erlangen-Nürnberg)

Tag der mündlichen Prüfung: 17.07.1987

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1984 bis April 1987 im Institut für Physikalische Chemie I der Universität Düsseldorf unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Baumgarten durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. E. Baumgarten danke ich für seine stete Diskussionsbereitschaft und sein großes Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Dem Institutsdirektor Herrn Prof. Dr. H.-H. Perkampus sei für das Interesse an dieser Arbeit und für die von ihm zur Verfügung gestellten Mittel des Instituts gedankt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	1
1.1	Einleitung	1
1.2	Problemstellung	3
2	Theoretischer Teil	4
2.1	FTIR-Spektroskopie	4
2.2	Stabilität und Nachweis von Radikalen	7
2.2.1	Stabilität von Radikalen	7
2.2.2	Nachweis von Radikalen	8
3	Experimenteller Teil	13
3.1	Apparativer Aufbau	13
3.1.1	IR-Spektrometer	13
3.1.2	Meßküvette, Küvettenheizung und Vakuumapparatur	14
3.1.2.1	Meßküvette	14
3.1.2.2	Heizen der Küvette	14
3.1.2.3	Evakuieren der Küvette	16
3.1.3	Gasanlage	17
3.1.3.1	Aufbau der Gasanlage	17
3.1.3.2	Einstellung der Gaspartialdrucke	17
3.1.3.3	Verwendete Gase	19
3.2	Probenherstellung und Vorbereitung	19
3.3	Versuchsdurchführung	24
3.3.1	Kinetische Messungen im Fließsystem	24
3.3.2	Messungen bei Erzeugung einer HF-Entladung	26
3.4	Versuchsauswertung	27
4	Grundlagen der Messungen und Auswahl der Reagenzien	29
4.1	Auffüllverhalten der Meßküvette	29
4.2	Reproduzierbarkeit der Messungen	33
4.2.1	H/D-Austauschreaktion der Oberflächenhydroxylgruppen des Aerosils	34
4.2.2	H/D-Austauschreaktion der Oberflächenhydroxylguppen des γ-Al_2O_3	36

4.2.3	Messungen mit Nachweisreagenzien für Wasserstoffatome	38
4.3	Auswahl der Nachweisreagenzien für Wasserstoffatome	38
5	Ergebnisse und Diskussion	41
5.1	Charakterisierung des Katalysatorträgers Aerosil 130	41
5.1.1	Dehydratisieren von Aerosil 130	42
5.1.2	Rehydratisieren von Aerosil 130	53
5.2	H/D-Austauschverhalten reinen Aerosils und edelmetallhaltiger Aerosilproben	56
5.3	Untersuchungen zum Mechanismus des Wasserstoffspillover-Effekts an Aerosilkatalysatoren	65
5.3.1	Natur der reaktiven Wasserstoffspecies	65
5.3.2	Transport der Wasserstoffatome	79
5.3.2.1	Untersuchungen mit DPPH	79
5.3.2.2	Untersuchungen mit Anthracen und Dekadeuteroanthracen	87
5.3.2.3	Untersuchungen mit Anthrachinon	100
5.4	Reaktion von DPPH, Anthracen, Dekadeuteroanthracen und Anthrachinon mit Wasserstoffatomen, erzeugt durch HF-Entladung	104
5.5	H/D-Austauschreaktion an Aerosil-Katalysatoren	112
5.5.1	Reaktion der Oberflächenhydroxylgruppen des Aerosils mit Wasserstoffatomen, erzeugt auf einer benachbarten Aerosil-Katalysatorprobe	112
5.5.2	Reaktion der Oberflächenhydroxylgruppen des Aerosils mit Wasserstoffatomen, erzeugt durch HF-Entladung	122
5.6	Untersuchungen zum Mechanismus des Wasserstoffspillover-Effekts an γ-Al_2O_3-Katalysatoren	124
5.6.1	Untersuchungen mit DPPH	124
5.6.2	Untersuchungen mit Dekadeuteroanthracen	127
5.7	H/D-Austauschreaktion auf γ-Aluminiumoxid-Katalysatoren	129
5.7.1	Reaktion der Oberflächenhydroxylgruppen des γ-Aluminiumoxids mit Wasserstoffatomen, erzeugt durch HF-Entladung	129

5.7.2	Reaktion der Oberflächenhydroxylgruppen des γ-Aluminiumoxids mit Wasserstoffatomen, erzeugt auf einer benachbarten γ-Aluminiumoxidkatalysatorprobe	131
5.8	Unterschiede in der katalytischen Aktivität von Pd/Aerosil- und Pd/γ-Aluminiumoxid Katalysatoren	136
6	Interpretation der Meßergebnisse	145
7	Zusammenfassung	151
	Verzeichnis der benutzten Abkürzungen und Symbole	154
	Literaturverzeichnis	155

1 Einleitung und Problemstellung

1.1 Einleitung

Metall/Träger Katalysatoren werden in der Industrie in vielfältigen Anwendungsbereichen eingesetzt, so z.B. zur Benzingewinnung durch Überführung von höhermolekularen in niedermolekulare Kohlenwasserstoffe durch katalytische Crackung, hydrierende katalytische Crackung und katalytische Reformingverfahren. Des weiteren werden katalytische Verfahren zur Hydrierung von Fetten und Ölen eingesetzt.

Bei den Metall/Träger Katalysatoren sind verschiedene Funktionen zu unterscheiden, zum einen die Hydrier- Dehydrieraktivität des Metalls und zum anderen die unterschiedlichen Funktionen des Trägers. Die Bedeutung des Trägers liegt einerseits darin, daß ein Sintern der Metallpartikel weitgehend verhindert wird, so daß ein hoher Dispersionsgrad des Metalls erhalten bleibt, zum anderen leisten manche Träger einen unabhängigen Beitrag zum katalytischen Effekt. Insbesondere katalysiert Al_2O_3 die Isomerisierung der Kohlenwasserstoffe.

Ökonomische Erfordernisse stellen hohe Ansprüche an die Aktivität, Selektivität und Lebensdauer der Katalysatoren, sowie an die Reproduzierbarkeit der katalysierten Reaktionen. In diesem Zusammenhang ist der sogenannte spillover-Effekt, d.h. die Migration von auf Metall aktivierten, reaktiven Wasserstoffspecies auf die Trägeroberfläche, wo sie mit Wasserstoffakzeptoren reagieren können, wichtig für das Verständnis der Funktionsweise eines Hydrierkatalysators. Eine Übersicht über

UNIV. LEIDEN BIBL.

die Arbeiten zum Wasserstoff-spillover-Effekt bis 1983 gibt Bond /1/.

Nachgewiesen wurde dieser Effekt erstmals von Khoobiar /2/ durch die Reduktion von Wolframtrioxid zu Wolframbronze mit Wasserstoff in Gegenwart eines Pt/Al_2O_3-Katalysators. Weitere Untersuchungen an edelmetallhaltigem WO_3 zeigten, daß die Anwesenheit von Wasser oder ähnlicher Co-Katalysatoren (z.B. Alkohole) für die Reduktion notwendig ist /3,4/.

Der spillover-Effekt auf schwer reduzierbaren Oxiden, d.h. solchen, die in Gegenwart eines Edelmetalls nicht oder nur geringfügig reduziert werden, wie z.B. Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , einige Zeolite, wird von Bianchi et.al. /5/ durch die Reduktion von Oberflächenmethoxylgruppen auf SiO_2 zu Methan nachgewiesen. Ein anderer Effekt, hervorgerufen durch spillover-Wasserstoff, ist die Fähigkeit dieser Oxide, nach der Behandlung mit spillover-Wasserstoff Hydrierreaktionen zu katalysieren /6,7/. Einige Untersuchungen zeigen, daß die aktiven Wasserstoffspecies über Distanzen in der Größenordnung von einigen Millimetern transportiert werden /8,9,10,11/. Der spillover Effekt auf schwer reduzierbaren Oxiden ist vor allem anhand der H/D-Austauschreaktion der Oberflächenhydroxylgruppen des betreffenden Oxids relativ einfach IR-spektroskopisch nachzuweisen. Der katalytische Einfluß eines Edelmetalls auf die H/D-Austauschgeschwindigkeit der Oberflächenhydroxylgruppen wurde zuerst von Eischens und Pliskin /12/ an dem System Pt/SiO_2 untersucht und weiterhin von Cavanagh und Yates /13/. Hall und Lutinski /14/ und ebenso Bianchi et.al. /15/ zeigen, daß Spuren von Wasser die H/D-

Austauschgeschwindigkeit der Oberflächenhydroxylgruppen erhöhen. Der Einfluß der Oberflächenhydroxylgruppenbelegung auf die H/D-Austauschgeschwindigkeit wurde auch von Baumgarten et.al. /16, 17/ an dem System Pt/Al_2O_3 eingehend untersucht.

Die Hypothesen zur Natur der reaktiven Wasserstoffspecies reichen von Protonen oder Proton-Adsorbat-Komplexen /2,3,4/, Elektron-Proton-Paaren /18/ bis zur Diffusion von Wasserstoffatomen /19,20,21,22/ oder $H_{3(a)}$. /5/. Es wird angenommen, daß Moleküle wie z.B. Wasser /3,4/, Perylen /21,22/ oder Alkohole /3,4/ als Brückenbildner für die reaktiven Wasserstoffspecies wirken.

1.2 Problemstellung

Trotz intensiver Studien des Wasserstoff-spillover-Effekts auf schwer reduzierbaren Oxiden ist weder die Natur der reaktiven Species, noch der Mechanismus des Transports geklärt. Die Gründe hierfür liegen vor allem in experimentellen Schwierigkeiten die sehr geringen Konzentrationen des spillover-Wasserstoffs nachzuweisen und quantitativ zu erfassen.

Ziel dieser Arbeit ist es, Aussagen zum Mechanismus des Wasserstoff-spillover-Effekts, d.h. zur Natur und zum Transport der reaktiven Wasserstoffspecies zu erhalten.

Mit Hilfe von Substanzen, die zum Nachweis von Wasserstoffatomen geeignet sind, soll versucht werden, den radikalischen Charakter der reaktiven Species nachzuweisen. Eine spezielle Versuchsanordnung, bei der die Quelle des spillover-Wasserstoffs und

der Akzeptor räumlich getrennt sind, soll Aussagen über den Transport des spillover-Wasserstoffs ermöglichen.

Da über die H/D-Austauschreaktion der Oberflächenhydroxylgruppen Pt-haltiger γ-Al_2O_3-Katalysatoren aufgrund der bisherigen Untersuchungen des Arbeitskreises Baumgarten /16,17,23/ schon einige Ergebnisse vorliegen, sollen die Untersuchungen zunächst mit Aerosil als Katalysatorträger durchgeführt werden. Ein Vergleich zwischen den Trägern Aerosil und γ-Al_2O_3 soll zeigen, inwieweit für beide Katalysatoren ein gemeinsamer Reaktionsmechanismus aufgestellt werden kann.

Des weiteren wird ein Vergleich der katalytischen Aktivität von Pd/Aerosil- und Pd/γ-Al_2O_3-Katalysatoren Gegenstand der Untersuchungen sein.

2 Theoretischer Teil

2.1 FTIR-Spektroskopie

Bei konventionellen dispersiven IR-Spektrometern wird das polychromatische Licht der Strahlungsquelle in zwei Lichtbündel gleicher Intensität aufgeteilt, von denen eines die zu messende Probe durchläuft, das andere dient als Vergleichsstrahl. Im Monochromator (Prisma, Beugungsgitter) wird die resultierende Strahlung beider Strahlengänge in nahezu monochromatische Anteile zerlegt, deren Intensität vom Detektor registriert wird.

Bei einem Fourier-Transform-IR-Spektrometer (FTIR) wird das Spektrum ohne Einsatz eines Monochromators ermittelt. Um die Intensitätsverteilung des polychromatischen Lichts quantitativ

erfassen zu können, wird ein Interferogramm erzeugt, indem die polychromatische Lichtwelle mit Hilfe eines Michelson-Interferometers in zwei gleiche Teilwellen geteilt wird, die nach Durchlaufen unterschiedlicher Wegstrecken wieder vereinigt werden.

Die Modulationsfrequenz für monochromatisches Licht beträgt:

$$f = \frac{v}{\lambda/2} = 2 \cdot v \cdot \tilde{\nu}$$

v = Geschwindigkeit, mit der der Spiegel des Interferometers bewegt wird [$cm \cdot s^{-1}$]

λ = Wellenlänge des Lichts [cm]

$\tilde{\nu}$ = Wellenzahl [cm^{-1}]

Für die Abhängigkeit der Intensität des monochromatischen Lichtbündels von der Spiegelauslenkung x ergibt sich

$$I(x) = I(\tilde{\nu}) \cdot \cos 2\pi\tilde{\nu}x \ .$$

D.h., für jede monochromatische Teilwelle entsteht eine cosinus-Funktion und das Interferogramm setzt sich zusammen durch Überlagerung der verschiedenen cosinus-Funktionen.

Die Intensität des polychromatischen Lichts, d.h. das beobachtete Interferogramm, setzt sich aus einem konstanten Anteil I_{gesamt} und einem veränderlichen Anteil, der sogenannten Interferogrammfunktion F(x), additiv zusammen:

$$I(x) = I_{gesamt} + F(x)$$

$$= 2 \int_0^\infty I(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} + 2 \int_0^\infty I(\tilde{\nu}) \cdot \cos 2\pi\tilde{\nu}x \, d\tilde{\nu}$$

Das Spektrum, d.h. die Intensitätsverteilung $I(\tilde{\nu})$ kann durch Fouriertransformation aus $F(x)$ errechnet werden

$$I(\tilde{\nu}) = 2 \int_0^\infty F(x) \cdot \cos 2\pi\tilde{\nu}x \, dx$$

Da die Spiegelauslenkung nicht unendlich ist, kann die Funktion nur näherungsweise berechnet werden. Zur Verbesserung des Spektrums wird die Interferogrammfunktion mit einer Apodisationsfunktion multipliziert. Dazu stehen mehrere Möglichkeiten zur Verfügung (Boxcar, Triangular).
Zur eingehenden Beschreibung der FTIR-Spektroskopie sei auf /24,25/ verwiesen.

Der Vorteil eines FTIR-Spektrometers gegenüber dispersiven Geräten liegt in der Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses S/N. Diese Verbesserung resultiert aus folgenden Gründen:

1) Energie- oder Jacquinot- Vorteil
   Bei dispersiven Geräten wird die insgesamt vorhandene Strahlungsenergie an den Ein- und Austrittsspalten des Monochromators abgeschwächt. Bei einem FTIR-Spektrometer entfallen dispersive Elemente. Dadurch ergibt sich eine Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses.
2) Multiplex- oder Fellgett- Vorteil
   Dieser zweite Vorteil ist ebenfalls darin begründet, daß kein dispersives Element benötigt wird und alle Spektralelemente während der Zeitdauer eines Interferogramms gleichzeitig zu beobachten sind. Daher ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis proportional zu $T^{1/2}$

$$S/N \sim T^{1/2} \qquad T = \text{Meßzeit}$$

Bei dispersiven Geräten ist

$$S/N \sim (T/M)^{1/2}$$

M = Anzahl der Spektralelemente = $\frac{\tilde{\nu}_2 - \tilde{\nu}_1}{\delta\tilde{\nu}} = \frac{\Delta\tilde{\nu}}{\delta\tilde{\nu}}$ $\delta\tilde{\nu}$ = Auflösung

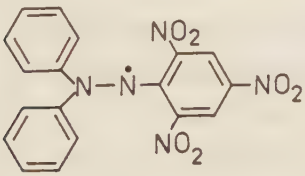
D.h., bei gleicher Meßzeit erhält man bei einem FTIR-Spektrometer ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis als bei einem dispersiven Gerät, bzw. bei vorgegebenem Signal-zu-Rausch-Verhältnis ist eine kürzere Meßzeit erforderlich.

2.2 Stabilität und Nachweis von Radikalen

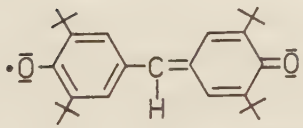
2.2.1 Stabilität von Radikalen

Radikale sind Atome oder Atomgruppen mit einem ungepaarten Elektron und treten bei Reaktionen meist als kurzlebige Zwischenprodukte auf. Es gibt einige stabile Radikale. Der Grund der Stabilität liegt meist in der Instabilität des Dimeren (sterische Gründe) und der Mesomeriestabilisierung des Monomeren.

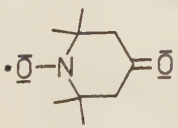
Gegenüber Sauerstoff an der Luft beständig sind z.B.



1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl



Galvinoxyl



4-Oxo-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl

Diese stabilen Radikale werden als sogenannte Radikalfänger eingesetzt, d.h. sie können mit intermediär auftretenden Radikalen reagieren, d.h. diese abfangen, und das Reaktionsprodukt kann nachgewiesen werden.

2.2.2 Nachweis von Radikalen

Es gibt keine allgemein anwendbare Methode zum Radikalnachweis. Insbesondere der Nachweis von Radikalen in der Gasphase ist aufgrund der geringen Konzentration schwierig. Alle Methoden benötigen entweder hohe Radikalkonzentrationen (UV-VIS-Spektren, magnetische Suszeptibilität), oder sind nur auf spezielle Radikale und deren Umsetzung anwendbar (Paneth: Reaktion von Methyl- oder Ethyl-Radikalen mit einem Pb- oder Ag-Spiegel).

Es sollen einige allgemeine Möglichkeiten des Radikalnachweises und deren Anwendungsmöglichkeit auf das Problem des Wasserstoff-spillover-Effekts diskutiert werden.

1) Chemische Radikalnachweismethoden

   Zum Radikalnachweis kann die große Reaktionsfähigkeit der Radikale ausgenutzt und das Reaktionsprodukt nachgewiesen werden. Z.B.:

   a) Reaktion von Methyl- oder Ethyl-Radikalen mit einem Pb- oder Ag-Spiegel.
   b) Auslösen einer Radikalreaktion durch Initiatoren, d.h. andere Radikale.
   c) Auslösen von Polymerisationsreaktionen.
   d) Reaktion der Radikale mit Inhibitoren (z.B. NO , O_2 , Hydrochinon , Radikalfänger).

Im Hinblick auf die Untersuchung des spillover-Effekts kann die große Reaktionsfähigkeit der Wasserstoffspecies z.B. durch folgende Reaktionen nachgewiesen werden:

a) Reduktion von Kupferoxid /26/

b) Reduktion von Ag_2S /20,27/

c) Reduktion von WO_3 /3,4/

Diese Reaktionen beweisen zwar die hohe Reaktionsfähigkeit des spillover-Wasserstoffs im Vergleich zu molekularem Wasserstoff, sind aber ohne weitere Informationen kein eindeutiger Beweis für das Auftreten von Wasserstoffatomen, weil z.B. auch die Annahme von Protonen mit gleichzeitigem Elektronentransfer durch das Leitungsband des Trägers diese Reaktionen erklären würde.

2) Physikalische Radikalnachweismethoden

a) magnetische Suszeptibilität

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität erfordert eine hohe Konzentration an Radikalen, d.h. eine große Lebensdauer der Radikale, und ist daher nur in wenigen Fällen anwendbar.

b) ESR-Spektroskopie

Die Nachweisgrenze in der ESR-Spektroskopie liegt bei ca. 10^{-8}mol/l. Es gibt einige experimentelle Techniken, um kurzlebige Radikale nachzuweisen, z.B.:

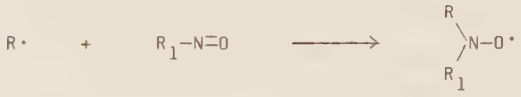
I) Generieren der Radikale in einer Matrix bei niedrigen Temperaturen

II) Erzeugung der Radikale direkt in der Meßzelle, z.B. durch Bestrahlung

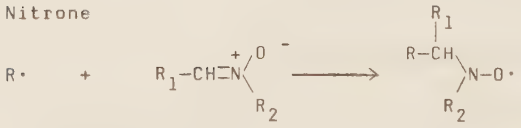
III) Kontinuierliche Einführung der Radikale in einem Fließsystem

IV) Wenn die Konzentration und Stabilität der nachzuweisenden Radikale nicht ausreicht, können unter Umständen sogenannte Spintrapper eingesetzt werden. Das sind Substanzen, die mit einem kurzlebigen Radikal zu einem anderen, stabileren Radikal reagieren. Somit wird die Radikalkonzentration erhöht.
Es werden z.B. folgende Substanzen als Spintrapper eingesetzt:

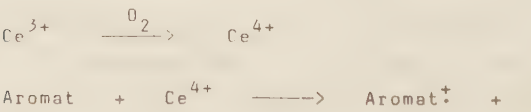
Nitrosoverbindungen



Nitrone



Bei der Untersuchung des spillover-Effekts ist wohl aufgrund der geringen Konzentrationen ein direkter Nachweis von Wasserstoffatomen noch nicht gelungen. Für Ce-Zeolite sind ESR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt worden, indem Anthracen oder Perylen auf die zuvor durch Sauerstoff aktivierte Zeolitoberfläche gebracht wurde. Hierdurch entstehen Radikalkationen des Aromaten. Die Abnahme des ESR-Signals durch spillover-Wasserstoff kann nachgewiesen werden /21,22/.



Auch die Reduktion von Eisenoxid zu Eisen in Gegenwart von Edelmetall-Träger-Katalysatoren wird für ESR-spektroskopische Untersuchungen genutzt. /28/

c) NMR-Spektroskopie

Die Aufnahme von NMR-Spektren von Radikalen ist nur in konzentrierten Lösungen gut möglich, denn die Spin-Gitter Relaxationszeit muß klein sein und/oder die Spinaustauschzeit sollte klein sein.

Wenn eine Reaktion während der Aufnahme eines NMR-Spektrums abläuft, so kann ein radikalischer Mechanismus aufgrund der chemisch induzierten dynamischen Kernpolarisation (CIDNP-Effekt) nachgewiesen werden:
Es kommt zu einer Änderung des normalen Intensitätsschemas, d.h. es treten Linien in verstärkter Absorption oder in Emission auf. Zur Erklärung dieses Effekts geht man davon aus, daß bei Ablauf der Reaktion zunächst ein Radikalpaar in einem Lösungsmittelkäfig erzeugt wird. Die Population der Kernspinzustände weicht unmittelbar nach der Bildung des Reaktionsprodukts vom Gleichgewichtszustand ab. Bis der Gleichgewichtszustand wieder erreicht ist, werden im NMR-Spektrum Intensitätsveränderungen beobachtet.

NMR-spektroskopische Untersuchungen zum Spillover-Effekt sind möglich durch Untersuchung der longitudinalen Protonen-Spin-Relaxationszeit T_1 von auf dem Katalysator adsorbierten Molekülen (i.allg. Wasser). Diese Relaxationszeit wird verursacht durch paramagnetische Verunreinigungen der

Trägeroberfläche z.B. mit Fe^{3+} und wird durch spillover-Wasserstoff vergrößert, was auf die Reduktion zu Fe^{2+} zurückgeführt wird /29/.

d) UV-VIS-Spektroskopie

Radikale sind i.allg. farbig, und relativ stabile Radikale sind durch UV-VIS-Spektren nachzuweisen. Für die Untersuchung kurzlebiger Radikale eignet sich die Blitzlichtphotolyse.

Zum spillover-Effekt sind durch Anwendung dieser Methode keine Untersuchungen bekannt.

e) IR-Spektroskopie

IR-spektroskopische Untersuchungen freier Radikale sind nur bei Anwendung spezieller, für jeden Einzelfall konzipierter Techniken möglich, so z.B. durch Stabilisierung der Radikale in einer Argon- oder Helium-Matrix. Methylradikale können mit Hilfe von Röntgenstrahlen in einer Adamantanmatrix erzeugt werden und auf diese Weise IR-spektroskopisch untersucht werden.

Eine IR-spektroskopische Methode zur Untersuchung des spillover-Effekts, d.h. zum Nachweis von Wasserstoffatomen, wurde in dieser Arbeit entwickelt. Sie beruht auf der Kombination der IR-Spektroskopie mit der unter Punkt 1 diskutierten Methode des Abfangens von Radikalen. Ein Vorteil dieser Methode besteht darin, daß sowohl das Ausgangsprodukt als auch das Reaktionsprodukt identifiziert werden können.

f) ZnO-Halbleiter Detektor

Es soll noch eine spezielle Methode zum Nachweis von Wasserstoffatomen erwähnt werden. Nach Hishinuma /30/ können Wasserstoffatome durch eine Zunahme der Oberflächenleitfähigkeit eines ZnO Einkristalls bei Chemisorption von atomarem Wasserstoff nachgewiesen werden. Nachweisgrenze ist $6 \cdot 10^{8}$ Atome$\cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$. Diese Möglichkeit des Nachweises wurde von Lobashina et.al. /31,32,33/ zur Untersuchung des Wasserstoff-spillover-Effekts genutzt.

3 Experimenteller Teil

3.1 Apparativer Aufbau

3.1.1 IR-Spektrometer

Die infrarotspektroskopischen Untersuchungen wurden mit einem FTIR-Spektrometer FTS-15E der Firma Biorad durchgeführt. Das Gerät besteht aus einem optischen Teil, sowie einem Data General Kleinrechner (NOVA IV), der die Datenerfassung, Speicherung und Verarbeitung ermöglicht. Programme, die zur Datenverarbeitung geschrieben wurden, sind in Kapitel 3.4 beschrieben.

Als Infrarotstrahler dient ein Globar der Firma Shimadzu, Japan, und als Detektor ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter MCT-Detektor der Firma Nicolet Instrument, USA.

3.1.2 Meßküvette, Küvettenheizung und Vakuumapparatur

3.1.2.1 Meßküvette

Eine bereits von Baumgarten et.al. /34/ beschriebene Meßküvette wurde in folgenden Punkten umkonstruiert:

1) Es wurde eine weitere Probenhalterung in der Küvette angebracht.
2) Um in der Meßzone zwei Probenhalterungen nebeneinander anbringen zu können, beträgt der Si-Fensterabstand nicht mehr 0.95 mm, sondern 14 mm.
3) Durch Anbringen von Absperrhähnen und eines Vakuumanschlusses wurde das Evakuieren der Küvette ermöglicht.

Abbildung 1 zeigt die verwendete Küvette.

Als Stellung 1 der Katalysatorringprobe wird in späteren Kapiteln bezeichnet, wenn die Probe in der beweglichen Probenhalterung zwischen den beiden Si-Fenstern angeordnet ist, d.h. direkt benachbart zu der Probe in der fixierten Probenhalterung (Abstand der beiden Proben ca. 5mm). Stellung 2 heißt, die Probe in der beweglichen Probenhalterung befindet sich in der Ausheizzone der Küvette (Abstand der beiden Proben ca. 160mm).

3.1.2.2 Heizen der Küvette

Eine die Küvette ummantelnde Heizung und zwei getrennt regelbare Zonen gestatten das unabhängige Heizen der Ausheiz- und Meßzone der Küvette. Die Temperaturregelung der beiden Zonen erfolgt über zwei getrennte PDPI-Regeleinheiten der Firma Metrawatt mit Hilfe von Ni-Cr-Ni-Thermoelementen, die in der

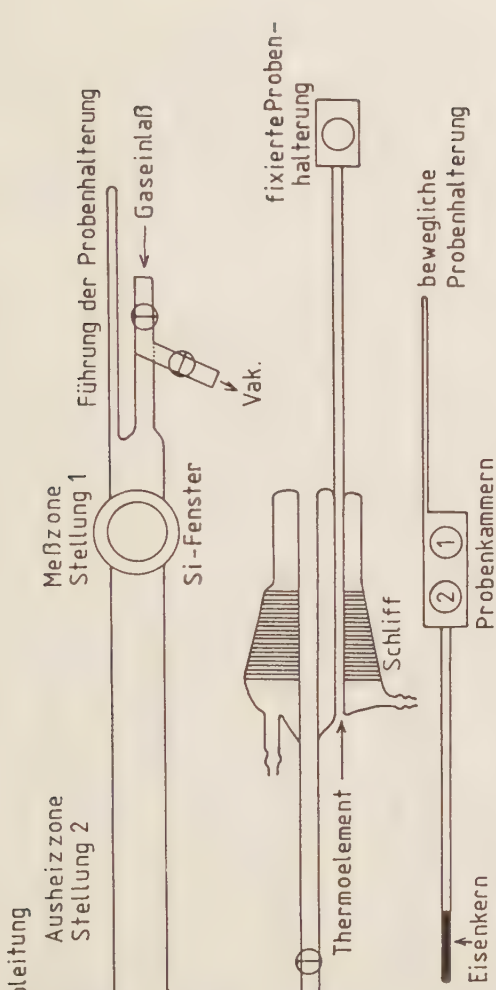


Abbildung 1: IR-Küvette mit fixierter und beweglicher Probenhalterung

Ausheiz- bzw. Meßzone der Heizung angebracht sind. Zur Temperaturmessung der Probe dient ein in der Küvette beweglich angebrachtes Thermoelement, womit wahlweise über einen Kompensationsschreiber die Temperatur der Ausheiz- oder Meßzone registriert werden kann.

3.1.2.3 Evakuieren der Küvette

Über die in Abbildung 2 dargestellte Vakuumlinie kann die Küvette mittels einer Ölpumpe evakuiert werden, bzw. mit in der Vakuumlinie zuvor abgefüllten, beliebigen Gasmengen gefüllt werden. Die Druckmessung erfolgt mittels eines Manometers der Firma Leybold (Thermotron II).

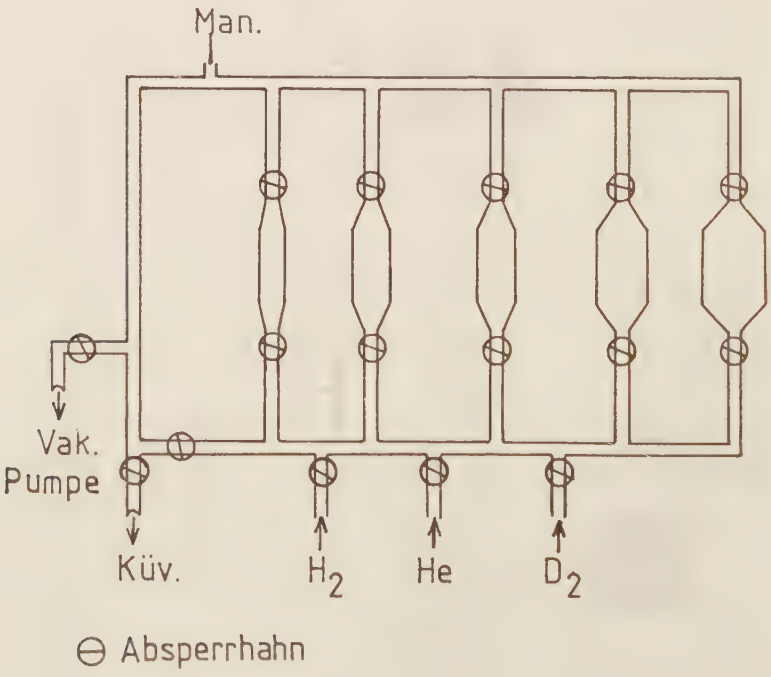


Abbildung 2 Vakuumapparatur

3.1.3 Gasanlage

3.1.3.1 Aufbau der Gasanlage

Der gesamte apparative Aufbau der Gasanlage ist in Abbildung 3 dargestellt. Die Gasleitungen bestehen aus 1/8"-Kupferrohr, die Verbindungen erfolgen über gasdichte Swagelock-Verschraubungen, der Anschluß an Glasgeräte, wie z.B. Kühlfallen, Strömungsmesser, Sättiger, Küvette, über Sovirelverschraubungen.

Wie aus Abbildung 3 ersichtlich, werden die Gase den Gasflaschen über Druckminderventile entnommen und anschließend in mehreren Stufen Nachreinigungsmaßnahmen durchgeführt, um eventuell noch vorhandene Sauerstoff- oder Wasserverunreinigungen quantitativ zu entfernen:

1) Die Gase werden zunächst durch Oxisorbpatronen gereinigt. Nach Angaben des Herstellers entfernen diese Sauerstoff und Wasser bis unter einen Restgehalt von 0.2-0.1 vpm.
2) Zur weiteren Reinigung werden die He/H_2- bzw. He/D_2-Gasgemische jeweils durch einen mit platinhaltigem Aluminiumoxid gefüllten und auf 473K geheizten Reaktor und anschließend je durch zwei mit Molekularsieb (3Å) gefüllte und mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfallen geleitet.

3.1.3.2 Einstellung der Gaspartialdrucke

Zur Einstellung der gewünschten Strömungsgeschwindigkeit wird der Vordruck jedes einzelnen Gaszweiges mit Hilfe der Feinregulierventile geregelt (Abbildung 3). Zur Kontrolle der Strömungsgeschwindigkeit dienen Silikonöl-Kapillar-Strömungsmesser, deren Eichung mittels eines Seifenblasenströmungs-

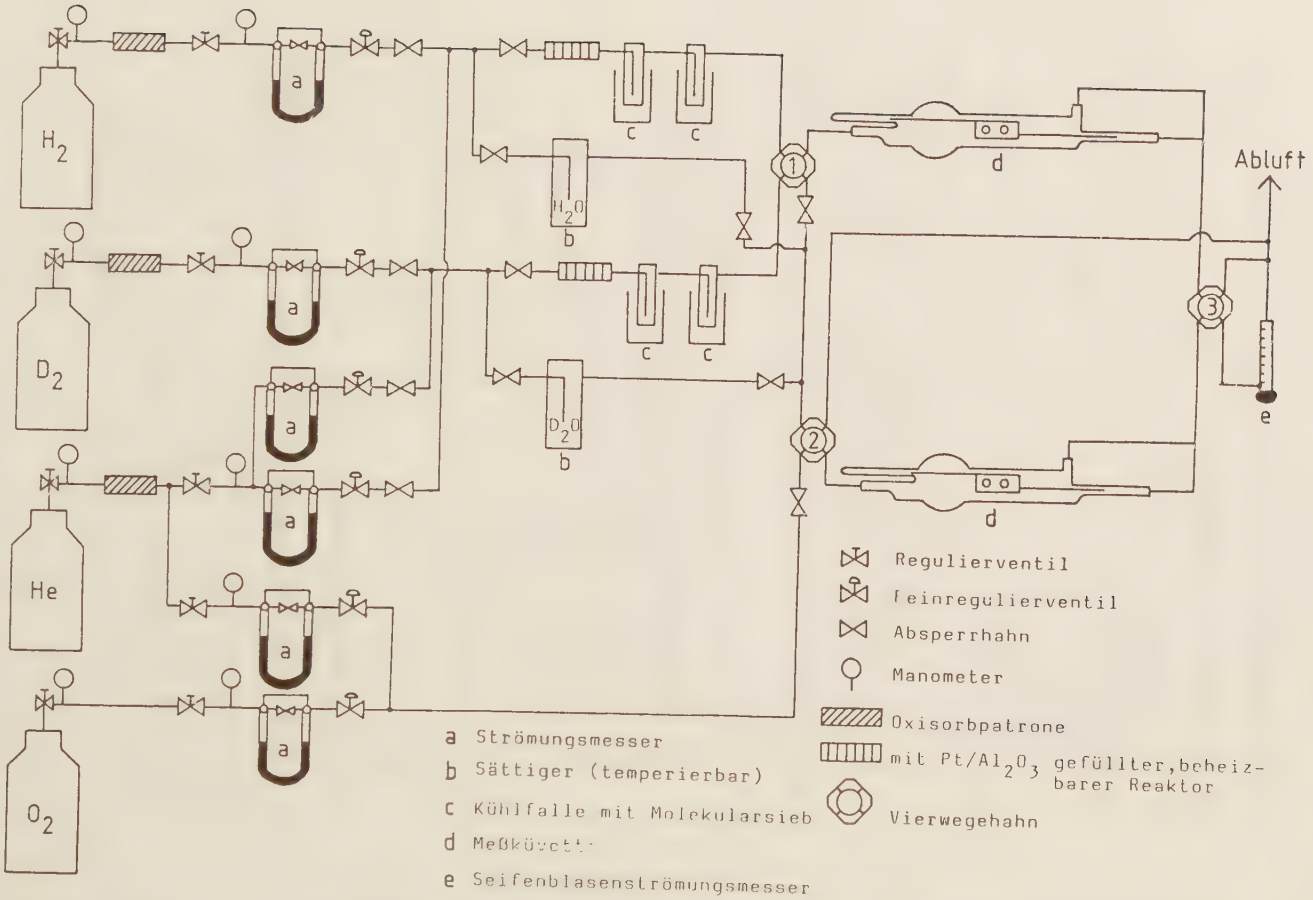


Abbildung 3 Gasanlage

messers durchgeführt wurde, indem der Gasstrom nach Durchströmen der Küvette durch diesen Strömungsmesser geleitet wird. Die Gase können so gemischt werden, daß beliebige Partialdrucke für Wasserstoff bzw. Deuterium im Helium-Gasstrom eingestellt werden können.

3.1.3.3 Verwendete Gase

Eine Aufstellung der verwendeten Gase gibt Tabelle 3-1

Tabelle 3-1 Verwendete Gase

Gas	Reinheit [%]	Hersteller
Helium	99.996	Messer-Griesheim
Wasserstoff	99.999	Messer-Griesheim
Deuterium	99.700	Messer-Griesheim
Sauerstoff	99.995	Messer-Griesheim

3.2 Probenherstellung und Vorbereitung

Alle verwendeten Substanzen sowie deren Charakterisierung sind in Tabelle 3-2 zusammengestellt.

Tabelle 3-2 Verwendete Substanzen

Substanz	Hersteller	Charakterisierung
Oxide		
γ-Al_2O_3 Typ C	Degussa	BET-Oberfläche (mit N_2) 100 [m^2/g^{-1}] Korngröße 20-30 [nm] Chloridgehalt 0.44%
SiO_2 (Aerosil 130)	Degussa	BET-Oberfläche (mit N_2) 96 [m^2/g^{-1}] Korngröße 16 [nm] Chloridgehalt 0.025%
SiO_2 aus Tetraethylorthosilicat	selbst hergestellt	BET-Oberfläche (mit N_2) 431 [m^2/g^{-1}]
Tetraethylorthosilicat	Janssen	Reinheit 98%
Nachweisreagenzien		
1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl	Aldrich	Reinheit 95%
1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazin	Aldrich	Reinheit 98%
Anthracen	Aldrich	Reinheit 99.9%
9,10-Dihydroanthracen	Aldrich	Reinheit 98%
Dekadeuteroanthracen	Merck	Deuterierungsgrad 99%
Anthrachinon	Aldrich	Reinheit 97% 2 mal aus Benzol umkristallisiert

Tabelle 3-2 Fortsetzung

Substanz	Hersteller	Charakterisierung
Edelmetallchloride		
$H_2(PtCl_6)*6H_2O$	Merck-Schuchardt	40.0% Pt
Pd (II)-chlorid	Degussa	59.9% Pd
Lösungsmittel		
Benzol	Merck	Reinheit 99.7%
Methanol	Janssen	Reinheit 99.6%

Herstellung von SiO_2 aus Tetraethylorthosilicat

Durch Hydrolyse von Tetraethylorthosilicat wird SiO_2 ausgefällt, der Niederschlag mehrere Male gewaschen und anschließend bei 773K calciniert.

Herstellung der Katalysatoren

Das jeweilige Metallchlorid wird in Methanol gelöst und unter Rühren zu der entsprechenden Menge des Oxids getropft. Die so hergestellte Suspension wird bis zur vollständigen Trockne gerührt und anschließend in einem Achatmörser fein gemahlen.

Hergestellt wurden i. allg. Katalysatoren mit einem Edelmetallgehalt von 1 Gew.% . Abweichende Konzentrationen sind in den folgenden Kapiteln erwähnt.

Reduktion der Katalysatoren und Vorbehandlung der Preßlinge

Zur Reduktion der Metallchloride werden aus dem metallhaltigen Material Preßlinge hergestellt, die anschließend in der Küvette im H_2/He-Gasstrom 2Std. reduziert werden. Reduktionstemperatur bei Aerosil als Trägermaterial 473K, bei γ-Al_2O_3 als Trägermaterial 803K. Zur Entfernung des Chloridgehalts werden die reduzierten Proben anschließend durch Überleiten eines wassergesättigten He-Gasstroms 1Std. bei 473K hydrolysiert.

Auch die Preßlinge der reinen Oxide ohne Metallgehalt werden auf diese Weise hydrolysiert, um den Chloridgehalt zu entfernen und einheitliche Vorbehandlungsbedingungen zu gewährleisten.

Herstellung der Preßlinge

Aus dem fein gemörserten Material (Oxide bzw. edelmetallhaltige Oxide) werden Preßlinge mit einem Durchmesser von 22mm und einem Gewicht von 8-10 mg/cm^2 mit einem Preßdruck von 4 MPa hergestellt. Bei Verwendung von γ-Al_2O_3 kann ein Kleben des Oxidmaterials an dem Preßwerkzeug vermieden werden, indem die Proben zwischen Filterpapierscheiben, die zuvor mit einem Preßdruck von 10 MPa vorgepreßt worden sind, hergestellt werden.

Zur Herstellung der Katalysatorproben mit einem äußeren Ring aus edelmetallhaltigem Material (Abbildung 4), wird zunächst mit Hilfe eines Papiertrennrings auf dem Preßwerkzeug der äußere Ring mit edelmetallhaltigem Material und der innere Ring mit reinem Oxid bestreut. Nach Entfernen des Trennrings werden die Proben wie oben beschrieben gepreßt.

Zur Herstellung, der im folgenden als Katalysatorringproben bezeichneten Preßlinge(Abbildung 4), wird in die Mitte des Preßwerkzeugs eine Filterpapierscheibe mit einem Durchmesser von 14mm gelegt und der äußere noch verbleibende Ring mit dem Katalysatormaterial bestreut. Nach Pressen unter den oben beschriebenen Bedingungen (im Fall von γ-Al_2O_3 zusätzlich zwischen Filterpapierscheiben) wird das mittlere Filterpapier wieder entfernt.

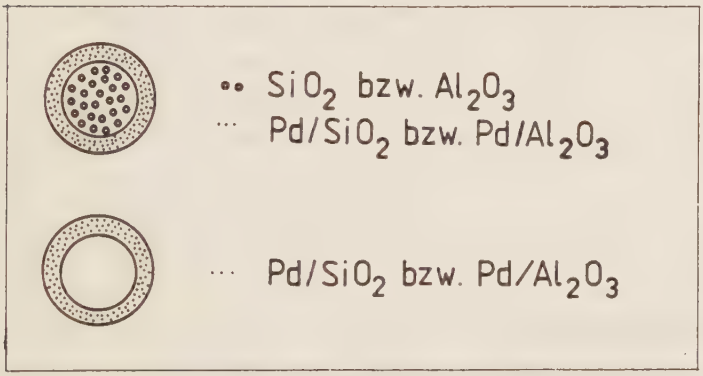


Abbildung 4 verschiedene Arten von Katalysatorproben

Herstellung der mit Nachweisreagenzien für Wasserstoffatome imprägnierten Proben

Zur Herstellung der imprägnierten Proben werden die entsprechenden Oxidpreßlinge zunächst wie beschrieben hydrolysiert und im Falle edelmetallhaltiger Proben zuvor reduziert und anschließend im He-Gasstrom bei ca. 673K ausgeheizt. Auf die so

vorbehandelten Proben werden ca. 0.2ml der jeweiligen benzolischen Lösung aufgetropft. Die Konzentrationen der jeweiligen Lösungen sind in Tabelle 3-3 zusammengestellt.

Tabelle 3-3 Konzentrationen der verschiedenen Lösungen mit Nachweisreagenzien für Wasserstoffatome

Substanz	Konzentration [mol/l]
1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl	$5.0 \cdot 10^{-3}$ (gelöst bei Raumtemp.)
Anthracen	$1.0 \cdot 10^{-1}$ (heiße Lösung)
Dekadeutero-anthracen	$1.0 \cdot 10^{-1}$ (heiße Lösung)
Anthrachinon	$1.0 \cdot 10^{-1}$ (heiße Lösung)

3.3 Versuchsdurchführung

3.3.1 Kinetische Messungen im Fließsystem

Aufgrund der Vielzahl der verschiedenen Versuchsanordnungen und Versuchsbedingungen muß für die genauen experimentellen Bedingungen auf die jeweiligen Kapitel verwiesen werden. Hier kann nur eine allgemeine Versuchsdurchführung beschrieben werden.

Je nach Stellung des Vierwegehahns 1 der Abbildung 3 kann ein He/H_2- oder He/D_2-Gasgemisch in die Meßküvette geleitet werden. Zusätzlich gestattet der Vierwegehahn 2 die Wahl zwischen Spülen mit reinem Helium oder einem He/O_2-Gasgemisch und Einleiten des He/H_2-bzw. He/D_2-Gasgemischs (je nach Stellung des Vierwegehahns 1).

Zur Messung der H/D-Austauschreaktion der Oberflächenhydroxylgruppen der Oxide wird die entsprechende Probe zur Einstellung einer bestimmten Hydroxylgruppenbelegung zunächst 1Std. bei der jeweils angegebenen Temperatur im He/H_2- oder He/D_2-Gasstrom ausgeheizt und anschließend im He-Gasstrom in der Meßzone auf die Meßtemperatur abgekühlt. Bei den mit Nachweisreagenzien imprägnierten Proben entfällt die Ausheizbehandlung.

Im allgemeinen wird eine kinetische Messung durchgeführt, indem bei der betreffenden Meßtemperatur nach Registrieren einer Vorperiode im reinen He-Gasstrom durch Umschalten des Vierwegehahns 2 ein He/H_2- oder He/D_2-Gasgemisch mit einem Gesamtvolumenstrom von 50 ml/min und einem H_2- bzw. D_2-Partialdruck von 9310 Pa in die Küvette geleitet wird.

Die Datenaufnahme erfolgt je nach den Erfordernissen, d.h. je nach zeitlichem Ablauf der Reaktion, entweder mit Hilfe der vom Hersteller angebotenen GC-Software, die es gestattet, Spektren im Abstand bis zu 0.7s zu registrieren, oder mit dem etwas langsameren Standarddatenerfassungssystem. Im Gegensatz zum Standarddatenerfassungssystem werden bei Verwendung der GC-Software die Interferogramme nur mit einfacher statt mit

doppelter Genauigkeit gerechnet, was zu einer etwas schlechteren Spektrenqualität führt.

Im allgemeinen reicht zur Erfassung des schnellen Anfangsteils einer Reaktion die Registrierung mehrerer aufeinanderfolgender 10 scan-Aufnahmen. Der zeitliche Abstand der Spektren beträgt dann 10s. Bei langsamerem Ablauf der Reaktion wurde die Scanzahl im allgemeinen auf 64 erhöht, um die Qualität der Spektren zu verbessern. Alle Spektren sind mit einer Auflösung von 8 cm^{-1} registriert.

3.3.2 Messungen bei Erzeugung einer HF-Entladung

Um Wasserstoff- bzw. Deuteriumatome durch HF-Entladung zu erzeugen, wird die Küvette mit der entsprechenden Probe zunächst mehrere Stunden evakuiert, so daß bei Anlegen einer HF-Spannung keine Entladung mehr zu beobachten ist. Anschließend wird über die Vakuumlinie (Abbildung 2) die Küvette mit Wasserstoff bzw. Deuterium bis zu einem Druck von $1.3 \cdot 10^{3}$ Pa gefüllt. Im allgemeinen wurden zur Registrierung der Vorperiode sowohl im Vakuum als auch nach Zugabe des betreffenden Gases einige Spektren aufgenommen. Anschließend wird in der Ausheizzone der Küvette mittels eines HF-Generators (Firma Leybold, Hochfrequenz ca. 450kHz)jeweils für die Dauer von 1min eine HF-Entladung angelegt und im Anschluß an jede Entladung ein oder zwei Spektren registriert. Bei der Festlegung der Zeitskala ist die Zeit der Entladung (1min) und die Zeit der Registrierung des Spektrums jeweils addiert.

3.4 Versuchsauswertung

Der Kleincomputer gestattet die Programmierung in FORTRAN IV. Zum Registrieren und Auswerten einer kinetischen Messung wurden die folgenden Programme geschrieben:

1) Im Anschluß an jedes registrierte Spektrum wird die Zeit der rechnerinternen Uhr gelesen und in einem Datenfile abgespeichert.
2) Der Aufnahmezeitpunkt jedes Spektrums wird folgendermaßen ermittelt:
   Die zum ersten Spektrum der Messung gehörige Zeit ist auf 5s festgesetzt. 5s ist die mittlere Zeit einer 10 scan Aufnahme. Für alle übrigen Spektren wird aus der jeweiligen Scanzahl die zugehörige Aufnahmezeit ermittelt und alle Zeiten auf die festgesetzte Zeit von 5s bezogen.
3) Zur quantitativen Auswertung der Spektren dient die integrale Extinktion einer Absorptionsbande:

$$A_i = \int_{\text{Bande}} A_{\tilde{\nu}} \, d\tilde{\nu}$$

A_i = integrale Extinktion der Absorptionsbande

$A_{\tilde{\nu}}$ = Extinktion bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}$

Zur Ermittlung der integralen Extinktion werden zunächst mit Hilfe des jeweils verwendeten Referenzspektrums die Absorptionsspektren berechnet und diese anschließend integriert. Das Integrationsprogramm gestattet die Wahl einer Basislinie unabhängig von den Integrationsgrenzen. Zudem können die Extinktionen der beiden Stützpunkte der Basislinie durch Mittelung über mehrere benachbarte Punkte

berechnet werden, um die Fehler in der Extinktionsmessung eines Stützpunktes, verursacht durch Rauschen, auszugleichen. Die so ermittelten Werte der integralen Extinktion werden in einem Datenfile gespeichert.

4) Ein Auswertprogramm gestattet die Zuordnung der Zeiten zu den zugehörigen Werten der integralen Extinktion und das Abspeichern der Wertepaare in einem gemeinsamen Datenfile.
5) Weitere Programme gestatten die graphische Darstellung und die mathematische Auswertung der Meßwerte, z.B. Rechnung einer linearen Regression oder Anwendung einer Optimierungsrechnung nach dem Verfahren von Nelder und Mead.

Alle Abbildungen sind mit Hilfe dieser Programme angefertigt.

Wie oben erwähnt, sind alle Spektren in Absorption in der Form

$$A = \log (I_o/I) = f(\tilde{\nu})$$

aufgetragen. Zur Auswertung der kinetischen Messungen dient als Referenzspektrum ein Spektrum der Probe, das vor Beginn der jeweiligen Reaktion registriert wurde. Es ist grundsätzlich auch möglich, als Untergrundspektrum die Aufnahme der Meßzelle ohne Probe zu wählen. Da aber, bedingt durch die Art der Proben, große Streuverluste auftreten, die nicht über den gesamten Wellenzahlbereich gleich sind, kommt es in diesen Spektren zu einer Veränderung der Basislinie, so daß die Absorptionsspektren in diesem Fall auf einem schrägen Untergrund liegen. Wählt man dagegen als Untergrund ein Spektrum ähnlichen Streuvermögens, so wird eine horizontale Basislinie erhalten.

In den Fällen, in denen ein direkter Vergleich der integralen Extinktionen der Oberflächenhydroxylgruppen unterschiedlicher

Proben ermöglicht werden soll, ist die integrale Extinktion berechnet, die sich bei der Durchstrahlung einer formalen Monoschicht ergäbe (normierte Extinktion):

$$A_m = \frac{A_i \cdot F}{m \cdot F_s}$$

A_m = integrale Extinktion einer Absorptionsbande bezogen auf eine formale Monoschicht = normierte Extinktion

A_i = integrale Extinktion einer Absorptionsbande

F = Fläche der Probe $(3.8 \cdot 10^{-4}\ [m^2])$

m = Masse der Probe, abzüglich der Masse des jeweiligen Metalls ([kg])

F_s = spezifische Oberfläche des jeweiligen Oxids

(γ-Al_2O_3 $1.0 \cdot 10^5\ [m^2/kg]$

Aerosil $9.6 \cdot 10^4\ [m^2/kg]$)

4 Grundlagen der Messungen und Auswahl der Reagenzien

4.1 Auffüllverhalten der Meßküvette

Um quantitative Ergebnisse aus kinetischen Messungen zu erhalten, ist es erforderlich, die Charakteristika der benutzten Apparatur genau zu kennen.

Aus diesem Grund wurde ein Helium/Methan-Gasgemisch unter den sonst üblichen Meßbedingungen in die Küvette geleitet. Anhand der Extinktionsänderung der Methanabsorptionsbande in Abhängigkeit von der Zeit kann das Auffüllverhalten und Entleeren der Meßküvette bestimmt werden.

Als Beispiel für den Verlauf einer solchen Messung dient Abbildung 5, die sowohl das Auffüllen, als auch das Entleeren

der Apparatur zeigt. In Tabelle 4-1 sind die verschiedenen Messungen mit Angabe der genauen Meßbedingungen zusammengestellt. Die ermittelten Werte beziehen sich auf eine Optimierungsrechnung nach dem Verfahren von Nelder und Mead /35/ mit Hilfe der Funktionen:

$$c(t) = c_e + c_a \cdot e^{-k_1(t-t_o)} + c_b \cdot e^{-k_2(t-t_o)} \quad \text{Entleeren} \langle 1 \rangle$$

$$c(t) = c_e + c_a(1-e^{-k_1(t-t_o)}) + c_b(1-e^{-k_2(t-t_o)}) \quad \text{Auffüllen} \langle 2 \rangle$$

$c(t)$ = Konzentration (integrale Extinktion der Methan-Absorptionsbande) zur Zeit t

c_e = konstante Endkonzentration

c_a = Anfangskonzentration der 1. Teilreaktion

c_b = Anfangskonzentration der 2. Teilreaktion

k_1 = Geschwindigkeitskonstante der 1. Teilreaktion

k_2 = Geschwindigkeitskonstante der 2. Teilreaktion

t_o = Totzeit

Versuche, die Meßkurven nach einem theoretischen Ansatz durch Annahme eines Rührstufenmodells nach:

$$c(t) = c_o \cdot (1-e^{-(B/V_1\ (t-t_o))}) \quad \text{(Auffüllen)} \langle 3 \rangle \text{ oder}$$

$$c(t) = c_o \cdot (1-e^{-(B/V_1\ (t-t_o))}) - c_o \cdot \frac{V_1}{V_1-V_2} \cdot (e^{-(B/V_1\ (t-t_o))} - e^{-(B/V_2\ (t-t_o))}) \quad \langle 4 \rangle$$

$c(t)$ = Konzentration zur Zeit t

c_o = Anfangskonzentration

B = Strömungsgeschwindigkeit

V_1 = Volumen des 1. Kessels

V_2 = Volumen des 2. Kessels

t_o = Totzeit

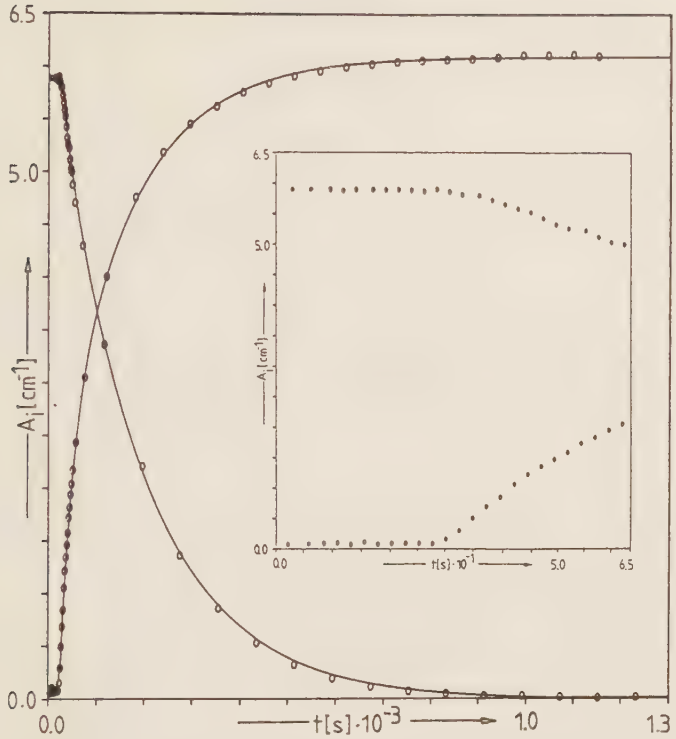


Abbildung 5 Auffüllen und Entleeren der Meßküvette
integrale Extinktion der Methanabsorptionsbande
Int.-grenzen: $3024cm^{-1}$ - $2993cm^{-1}$
Anpassung nach Formel <1> bzw. <2>
Einschub: ersten Meßpunkte bis 65 s (die Totzeit t_o ist gut zu erkennen)

zu optimieren, führten zu einer schlechteren Anpassung der theoretischen Kurve an die Meßwerte als der rein empirische Ansatz durch Addition zweier Reaktionen erster Ordnung mit konstantem Endwert. Da aus den Meßkurven lediglich die Totzeit und

System	Messung	Partialdruck [Pa]	Meßtemperatur [K]	Totzeit t_o[s]	Verzögerungszeit t_v[s]
mit Al_2O_3-Probe	Auffüllen	53200	473	28.5	1000
mit Al_2O_3-Probe	Auffüllen	53200	353	25.4	1010
mit Al_2O_3-Probe	Auffüllen	26600	353	21.0	999
mit Al_2O_3-Probe	Auffüllen	6650	353	25.3	1012
mit Al_2O_3-Probe	Auffüllen	6650	473	24.8	998
ohne Probe	Auffüllen	53200	353	23.6	994
ohne Probe	Auffüllen	39900	353	24.1	1004
ohne Probe	Auffüllen	26600	353	24.5	1000
ohne Probe	Auffüllen	13300	353	25.0	952
ohne Probe	Auffüllen	11970	353	26.8	960
ohne Probe	Auffüllen	6650	353	25.8	1000
mit Al_2O_3-Probe	Entleeren	53200	353	28.1	1050

Tabelle 4-1 Bestimmung von t_o und t_v
Integrationsgrenzen: $3024cm^{-1}$ - $2993cm^{-1}$ Gesamtvolumenstrom: 50 ml/min
t_o = Totzeit
t_v = Verzögerungszeit

die Verzögerungszeit bestimmt werden sollen, wurde zur Auswertung die bessere Anpassungsfunktion an die Meßkurven verwendet. Die Verzögerungszeit ist ermittelt, indem der Zeitpunkt, bei dem die Abweichung der Meßwerte von c_e (Formel <1> bzw. <2>) 1% beträgt, bestimmt wurde.

Aus den Messungen ergibt sich:

1) Die Messungen sind gut reproduzierbar, auch bei Variieren der Versuchsparameter wie Partialdruck und Meßtemperatur.
2) Durch die Probe wird das Auffüllverhalten nicht systematisch beeinflußt.
3) Die Totzeit t_o, d.h. die Zeit, die der Gasstrom bei einer Volumengeschwindigkeit von 50ml/min vom Vierwegehahn 2 (Abbildung 3) bis zum Erreichen der Probe benötigt, beträgt:

$$t_o = 25.0 \pm 0.6 \text{ s} \quad (2.3\%) \qquad \sigma = 1.9 \text{ s} \quad (\text{Standardabweichung})$$

4) Die Verzögerungszeit, d.h. die Zeit, die bis zum Erreichen des vorgegebenen Partialdrucks (Abweichung 1% von c_e) benötigt wird, beträgt:

$$t_v = 994 \pm 6 \text{ s} \quad (1\%) \qquad \sigma = 19 \text{ s}$$

4.2 Reproduzierbarkeit der Messungen

Die Reproduzierbarkeit der kinetischen Messungen der H/D-Austauschreaktion der Oberflächenhydroxylgruppen der Oxide hängt sowohl von der Reproduzierbarkeit der experimentellen Bedingungen und der Genauigkeit der quantitativen Messungen, als auch von der Reproduzierbarkeit des Austauschprozesses selbst ab. Um Aussagen zur Präzision der Messungen zu erhalten, wurden jeweils mehrere, voneinander unabhängige Versuche mit ver-

schiedenen Proben durchgeführt.

4.2.1 H/D-Austauschreaktion der Oberflächenhydroxylgruppen des Aerosils

Wesentlich für die Reproduzierbarkeit ist vor allem, daß die Ausgangsbelegung mit Hydroxylgruppen ($A_m(1)$) genau eingestellt werden kann, da die Reaktionsgeschwindigkeit der Austauschreaktion von der Gesamthydroxylgruppenbelegung abhängt. Die Einstellung einer bestimmten Belegung erfolgt durch Ausheizen der Proben bei einer definierten Temperatur.

Die Reproduzierbarkeit der Messungen soll am Beispiel einer Meßreihe diskutiert werden. Eine der diskutierten Meßkurven ist in Abbildung 16a Kurve 1 dargestellt. Der einheitliche Kurvenverlauf, d.h. die geringe Streuung der Meßwerte, zeigt die gute quantitative Auswertbarkeit einer Einzelmessung. Zum Vergleich verschiedener Messungen dient Tabelle 4-2. Da die Meßkurven nicht über die gesamte Meßzeit linearisiert werden können, sind als Maß für die Reproduzierbarkeit der Messungen die Umsätze bei bestimmten Zeiten miteinander verglichen.
Der Umsatz ist berechnet nach:

$$U(t) = \frac{A_m(1) - A_m(t)}{A_m(1)}$$

$A_m(1)$ = integrale Extinktion, bezogen auf eine formale Monoschicht, für den ersten Meßpunkt (t= 5s)

$A_m(t)$ = integrale Extinktion bezogen auf eine formale Monoschicht zum Zeitpunkt t

Probe	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	$\overline{A_m}$	$\sigma \cdot 10^3$	$s \cdot 10^3$	s[%]
$A_m(1) \cdot 10^3$	3.85	3.61	3.75	3.89	3.81	3.78	0.109	0.049	1.29
t [s]	U(t)	U(t)	U(t)	U(t)	U(t)	$\overline{U(t)}$	$\sigma \cdot 10^3$	$s \cdot 10^3$	s[%]
50	0.124	0.135	0.118	0.128	0.131	0.127	6.53	2.92	2.30
100	0.453	0.485	0.439	0.459	0.456	0.458	16.73	7.48	1.63
200	0.739	0.691	0.695	0.699	0.696	0.704	19.77	8.84	1.27
300	0.795	0.850	0.776	0.789	0.791	0.800	28.74	12.85	1.61
400	0.844	0.879	0.833	0.852	0.830	0.848	19.63	8.78	1.04
500	0.858	0.896	0.858	0.871	0.869	0.870	15.53	6.95	0.80
1000	0.862	0.937	0.915	0.912	0.926	0.910	28.80	12.88	1.42
2000	0.905	0.943	0.926	0.932	0.939	0.929	14.92	6.67	0.72
3000	0.909	0.945	0.927	0.934	0.942	0.931	14.36	6.42	0.69
4000	0.912	0.946	0.928	0.937	0.943	0.933	13.70	6.13	0.66

Tabelle 4-2 Reproduzierbarkeit der H/D-Austauschreaktion der Oberflächenhydroxylgruppen von Aerosil; 5 verschiedene Proben mit je 1% Pd; T_A = 373 K T_M = 348 K
σ = Standardabweichung

s = mittlerer relativer Fehler

$A_m(1)$ = Ausgangsbelegung mit Hydroxylgruppen (integrale Extinktion bezogen auf eine formale Monoschicht für den ersten Meßpunkt)

Gesamtvolumenstrom des Gases: 50 ml/min Wasserstoffpartialdruck: 9310 Pa

Standardabweichung und relativer Fehler zeigen, daß die Messungen gut reproduzierbar sind.

4.2.2 H/D-Austauschreaktion der Oberflächenhydroxylgruppen von γ-Al_2O_3

Analog zu Tabelle 4-2 zeigt Tabelle 4-3 die Reproduzierbarkeit der H/D-Austauschreaktion der Oberflächenhydroxylgruppen Pd-haltiger γ-Al_2O_3-Proben. Da γ-Al_2O_3 im Unterschied zu Aerosil leicht rehydratisierbar ist, kann die gleiche Probe mehrmals zur Messung verwendet werden.

Die Fehler für die H/D-Austauschreaktion auf Aerosil liegen etwas höher als für γ-Al_2O_3, was in der Hauptsache durch die schwierigere und damit unpräzisere Einstellung der Ausgangsbelegung hervorgerufen wird, denn γ-Al_2O_3-Proben können durch Zugabe von Wasser bzw. D_2O oder durch Zugabe von Sauerstoff in den He/H_2- bzw. He/D_2-Gasstrom gut reproduzierbar rehydratisiert werden, während bei Aerosilproben die Einstellung der Ausgangsbelegung nur über die Ausheiztemperatur möglich ist.

Der Wasserstoffpartialdruck hat für die ersten ca. 600s der Austauschreaktion einen geringen Einfluß auf die Austauschgeschwindigkeit. Z.B. bei 300s beträgt der Umsatz:

1330 [Pa] : U(300) = 0.443

9310 [Pa] : U(300) = 0.449

53200 [Pa] : U(300) = 0.461

Auf den langsameren Reaktionsteil hat der Wasserstoffpartialdruck keinen Einfluß. Die Verzögerungszeit bis zur Einstellung

Probe	(1)	(1)	(1)	(2)	(2)	$\overline{A_m}$	$\sigma \cdot 10^3$	$s \cdot 10^3$	s [%]
$A_m(1) \cdot 10^3$	2.67	2.65	2.65	2.68	2.65	2.66	0.014	0.0063	0.24
t [s]	U(t)	U(t)	U(t)	U(t)	U(t)	$\overline{U(t)}$	$\sigma \cdot 10^3$	$s \cdot 10^3$	s [%]
50	0.045	0.049	0.045	0.050	0.046	0.047	2.35	1.05	2.23
100	0.169	0.175	0.165	0.176	0.170	0.171	4.53	2.03	1.18
200	0.320	0.345	0.323	0.346	0.326	0.332	12.51	5.59	1.69
300	0.429	0.458	0.458	0.459	0.439	0.449	13.79	6.17	1.37
400	0.509	0.544	0.552	0.541	0.521	0.533	17.78	7.95	1.49
500	0.599	0.609	0.617	0.591	0.600	0.602	9.71	4.34	0.72
1000	0.734	0.744	0.759	0.745	0.740	0.744	10.66	4.77	0.64
2000	0.824	0.831	0.838	0.820	0.832	0.829	7.07	3.16	0.38
3000	0.858	0.857	0.862	0.841	0.851	0.854	8.17	3.65	0.44
4000	0.872	0.860	0.876	0.857	0.868	0.867	7.99	3.57	0.41

Tabelle 4-3 Reproduzierbarkeit der H/D-Austauschreaktion der Oberflächenhydroxylgruppen von γ-Al_2O_3; zwei verschiedene Proben mit 1% Pd ; T_A = 673 K T_M = 348 K

σ = Standardabweichung

s = relativer Fehler

$A_m(1)$ = Ausgangsbelegung mit Hydroxylgruppen (integrale Extinktion bezogen auf eine formale Monoschicht für den ersten Meßpunkt)

Gesamtvolumenstrom des Gases : 50 ml/min Wasserstoffpartialdruck: 9310 Pa

des endgültigen Partialdrucks beträgt 994s (Kapitel 4.1). Offensichtlich ist in der Anfangsphase des Partialdruckaufbaus eine Gleichgewichtseinstellung bis zur Sättigung der Probe mit Wasserstoff überlagert.

4.2.3 Messungen mit Nachweisreagenzien für Wasserstoffatome

Die Messungen zum Nachweis von Wasserstoffatomen liefern halb quantitative Aussagen.

Die Reaktion von 1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl in Anhängigkeit von der Stellung der Katalysatorringprobe wurde fünf mal reproduziert. Die anschließenden entsprechenden Versuche mit anderen Nachweisreagenzien für Wasserstoffatome (z.B. Anthracen, Dekadeuteroanthracen) wurden je drei mal wiederholt.

4.3 Auswahl der Nachweisreagenzien für Wasserstoffatome

Die Nachweisreagenzien für Wasserstoffatome sollten folgende Bedingungen erfüllen:

1) Die Reagenzien dürfen nicht mit molekularem Wasserstoff reagieren.
2) Damit eine Probenpräparation möglich ist, müssen die Substanzen fest und möglichst gut in organischen Lösungsmitteln löslich sein. Ein Imprägnieren der Oxidproben mit wäßrigen Lösungen ist nicht möglich, weil die Preßlinge dann zerstört werden.
3) Die Substanzen sollten einen möglichst hohen Schmelzpunkt haben und dürfen bei der Meßtemperatur nicht sublimieren.

Eine hohe Temperatur begünstigt die Erzeugung von spillover-Wasserstoff.

4) Ausgangs- und Endprodukt der Reaktion mit Wasserstoffatomen müssen IR-spektroskopisch gut identifizierbar sein, und die Bandenlagen von Ausgangs- und Endprodukt sollten sich möglichst stark unterscheiden.

Unter den wenigen, als Radikalfänger einsetzbaren,stabilen Radikalen wurde 1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl ausgewählt, da es einen vergleichsweise hohen Schmelzpunkt besitzt (136°C-139°C) und eine IR-spektroskopische Identifizierung von Ausgangs- und Endprodukt der Reaktion mit Wasserstoffatomen gut möglich ist.

Außer Radikalfängern sollten zur Bestätigung der Ergebnisse noch weitere Substanzklassen zum Nachweis von Wasserstoffatomen eingesetzt werden. Untersuchungen von R. Wagner /36/ an auf γ-Al_2O_3 chemisorbierten ungesättigten aliphatischen und aromatischen Carbonsäuren (z.B. Cyclohexencarbonsäure und Benzoesäure) zeigten, daß diese Substanzen mit spillover-Wasserstoff nicht reagieren. Zum Nachweis einer Radikalreaktion sollten sich kondensierte aromatische Systeme eignen, die aufgrund ihres aromatischen Charakters eine im Laufe der Reaktion entstehende radikalische Zwischenstufe stabilisieren können.

Von Anthracen und Anthrachinon ist bekannt, daß diese Substanzen mit nascierendem Wasserstoff reagieren /37/. Aufgrund dessen wurden diese Substanzen zum Nachweis von Wasserstoffatomen eingesetzt.

Die Verwendung von Anthracen (und Dekadeuteroanthracen) hat den Nachteil, daß das Reaktionsprodukt mit spillover-Wasserstoff absublimiert. Versuche mit höher kondensierten aromatischen Systemen wie z.B. Tetracen, Pentacen, Perylen und Coronen führten zu keinem befriedigenderen Ergebnis, da entweder, ebenso wie im Falle des Anthracens ein Absublimieren des Produkts erfolgte, oder aber aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit der Substanz eine Präparation der Proben nicht möglich war.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Charakterisierung des Katalysatorträgers Aerosil 130

Denecke /16,17,23/ untersuchte den katalytischen H/D-Austausch der Oberflächenhydroxylgruppen auf platinhaltigem γ-Al_2O_3 in Abhängigkeit von der Hydroxylgruppenbelegung. Die unterschiedlichen Belegungen wurden durch Rehydratisieren der zuvor dehydratisierten Proben mittels eines Knallgasgemischs eingestellt.

Die De- und Rehydratisierung des Aerosils ist nur in einem begrenzten Temperaturintervall reversibel. Analoge Untersuchungen an Aerosil-Katalysatoren sind deshalb problematisch.

Hydratisiertes SiO_2 ist zwar ein hydrophiles Material, aber es ist bekannt, daß eine Dehydratisierung der Oberfläche insbesondere beim Aerosil /38/ zu zunehmend hydrophobem Charakter führt /39,40,41/.

Eine Deutung dieser Beobachtungen liefern die quantenmechanischen Berechnungen von Hobza et.al. /42/. Bei diesen Berechnungen dient Disiloxan $\equiv Si\text{-}O\text{-}Si \equiv$ als molekulares Modell für hoch ausgeheiztes SiO_2 und Silanol $\equiv Si\text{-}OH$ als Modell für hydratisiertes SiO_2. Hiernach folgt sowohl aus der Berechnung der Wechselwirkungsenergie, als auch der Wechselwirkungsentropie, daß es unwahrscheinlich ist, daß eine Siloxanbrücke eine Wasserstoffbrücke in dimerem Wasser brechen kann. Dagegen sind Silanolgruppen bevorzugte Adsorptionsstellen für Wasser, wobei die Silanolgruppe als Protondonor wirkt. Die starke Adsorption von

Wasser auf Oberflächen mit großer Hydroxylgruppendichte wird erklärt durch die Möglichkeit der Bildung von Oberflächenkomplexen mit zwei Wasserstoffbrücken.

Aufgrund dieses komplexen Re- und Dehydratationsverhaltens des Aerosils soll zunächst versucht werden, experimentelle Bedingungen zu finden, die eine reproduzierbare Einstellung unterschiedlicher Hydroxylgruppenbelegungen auf Aerosil erlauben.

5.1.1 Dehydratisieren von Aerosil 130

Die Abbildungen 6 und 7 zeigen Spektren des Aerosils in Abhängigkeit von der Dehydratisierungstemperatur, zum einen einer hydroxylierten Probe und zum anderen die analogen Spektren nach vorheriger Deuterierung der Hydroxylgruppen durch Überleiten eines bei Raumtemperatur mit D_2O gesättigten He-Gasstroms. Die Proben wurden jeweils eine Stunde bei der angegebenen Ausheiztemperatur (T_A) dehydratisiert und anschließend wieder auf die Meßtemperatur von 373K abgekühlt. Tabelle 5-1 gibt eine Aufstellung der Bandenlagen und deren Zuordnung. Es sind vier verschiedene Typen von Hydroxylgruppen zu unterscheiden:

1) isolierte Silanolgruppen /43,44/
2) chemisorbierte OH-Gruppen, die mit benachbarten OH-Gruppen über Brücken assoziiert sind (genaueres Modell z.B. /43,44, 45,46/)
3) OH-Gruppen, die mit physisorbiertem Wasser assoziert sind (genaueres Modell z.B. /42,46,47,48/)
4) intraskeletale OH-Gruppen /49,50,51/

Über die Dehydratisierung des pyrogenen SiO_2 gibt es in der

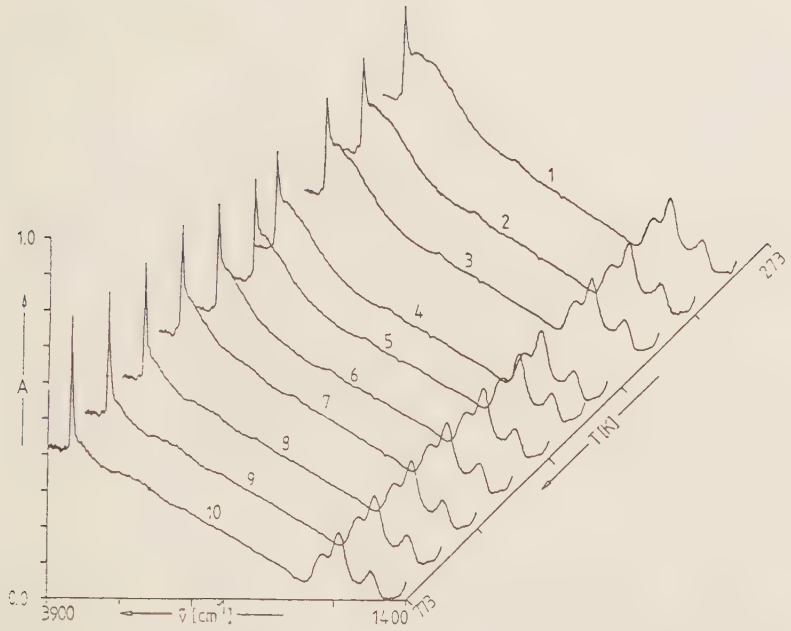


Abbildung 6: Dehydratisieren einer hydroxylierten Aerosilprobe bei verschiedenen Temperaturen
Referenzspektrum: Spektrum der Küvette ohne Probe
T_M (1. Spektrum): 315K
T_M (alle übrigen Spektren): 373K

Nr. des Spektrums	T_A [K]
1	315
2	373
3	423
4	493
5	523
6	573
7	623
8	673
9	723
10	773

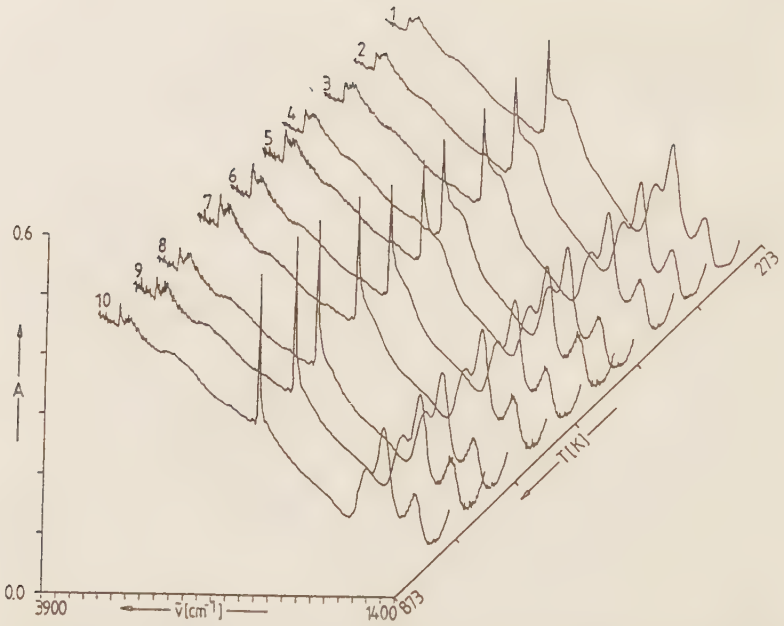


Abbildung 7: Dehydratisieren einer deuteroxylierten Aerosilprobe
Referenzspektrum: Spektrum der Küvette ohne Probe
T_M (1. Spektrum): 313K
T_M (alle übrigen Spektren): 373K

Nr. des Spektrums	T_A [K]
1	313
2	373
3	417
4	483
5	516
6	569
7	623
8	689
9	726
10	785

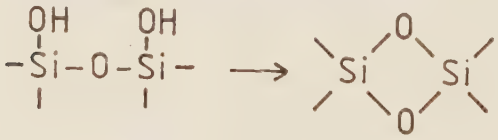
Tabelle 5-1 zu Abbildung 6 und 7, Bandenlagen und deren Zuordnung für hydroxyliertes und deuteroxyliertes Aerosil

Abbildung 6 OH-Absorptionsbande $[cm^{-1}]$	Abbildung 7 OD-Absorptionsbande $[cm^{-1}]$	Zuordnung	Lit.
3746	2758	Streckschw. ν_s isolierter Silanolgruppen	52,53, 54
3700-3300	2720-2400	Streckschw. ν_s untereinander assoziierter Silanolgruppen und koordinativ gebundenen Wassers	53,54, 52,55
	3670	intraskeletale OH-Gruppen	49,50, 51
1980 1867 1650	1980 1867 1650	Ober- und Kombinationsschwingungen des Gitters	53,54,
1630-1640		Deformationsschw. δ_w adsorbierten Wassers	53,54, 56

Literatur unterschiedliche Auffassungen und Beobachtungen.
So variiert das Temperaturintervall für die vollständige Desorption von physisorbiertem Wasser von 298K bis 973K /53,54,57-62/ und überschneidet sich mit dem Temperaturintervall der teilweisen Dehydroxylierung der SiO_2-Oberfläche.

Ebenso existieren unterschiedliche Auffassungen über den Mechanismus der Dehydroxylierung /52,63-68/. So finden Arutyunyan et.al. /52/ beim Evakuieren von SiO_2 bei 298K einen Abbau sowohl des physisorbierten Wassers ($1632cm^{-1}$) als auch der assoziierten Silanolgruppen ($3400cm^{-1}$ und $3320cm^{-1}$) und eine Zunahme der isolierten OH-Gruppen ($3750cm^{-1}$ - $3720cm^{-1}$) und beim Evakuieren bei 483K eine Abnahme aller Banden. Dagegen wird nach Marx et.al. /68/ die isolierte Silanolgruppe beim Ausheizen bis 673K zunächst aufgebaut und erst bei höheren Temperaturen abgebaut, während die OH-Gesamtkonzentration (ermittelt aus den integralen Extinktionen der Kombinationsbanden bei 4500 cm^{-1} und $4570cm^{-1}$) über den gesamten Temperaturbereich abnimmt, aber bei 673K eine Unstetigkeit aufweist. Ebenso finden Galkin et.al. /67/ beim Ausheizen bis ca. 673K eine Zunahme der Intensität der Bande bei $3750cm^{-1}$ und erst bei höheren Ausheiztemperaturen eine Abnahme der Intensität dieser Absorptionsbande.

Es kann als gesichert angesehen werden, daß bei der Dehydroxylierung bei hohen Temperaturen Si-O-Si Bindungen gebildet werden, z.B. nach:



/64/

In Abbildung 8 und 9 sind die zu den Spektren aus den Abbildungen 6 und 7 gehörenden Differenzspektren dargestellt. Referenzspektrum ist jeweils das Spektrum vor Dehydratisierungsbeginn (Spektrum Nr. 1). Die Abbildungen 10 und 11 zeigen die integralen Extinktionen der beiden Meßreihen sowohl für die

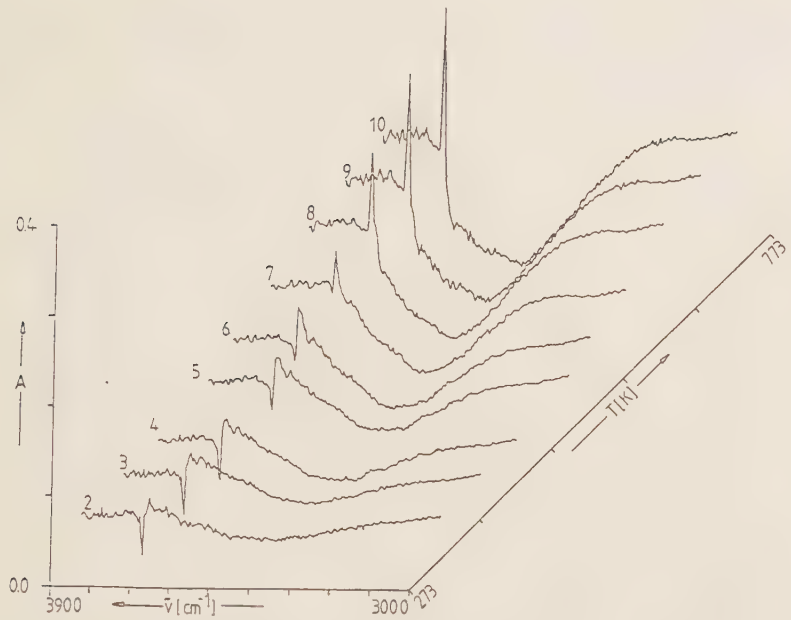


Abbildung 8 : Ausheizen von Aerosil
Differenzspektren zu Abbildung 6
Referenzspektrum: 1. Spektrum der Abbildung 6

isolierte Silanolbande als auch für den Assoziatbereich in Abhängigkeit von der Ausheiztemperatur. Erst ab einer Temperatur von ca. 420K findet eine starke Dehydratisierung der Aerosiloberfläche statt, begleitet von einem Aufbau der isolierten Silanolgruppen. Oberhalb einer Temperatur von ca. 720K werden die isolierten Silanolgruppen abgebaut.

Bis zu einer Ausheiztemperatur von 720K findet offensichtlich eine Neuverteilung der Oberflächenhydroxylgruppen statt, z.B.

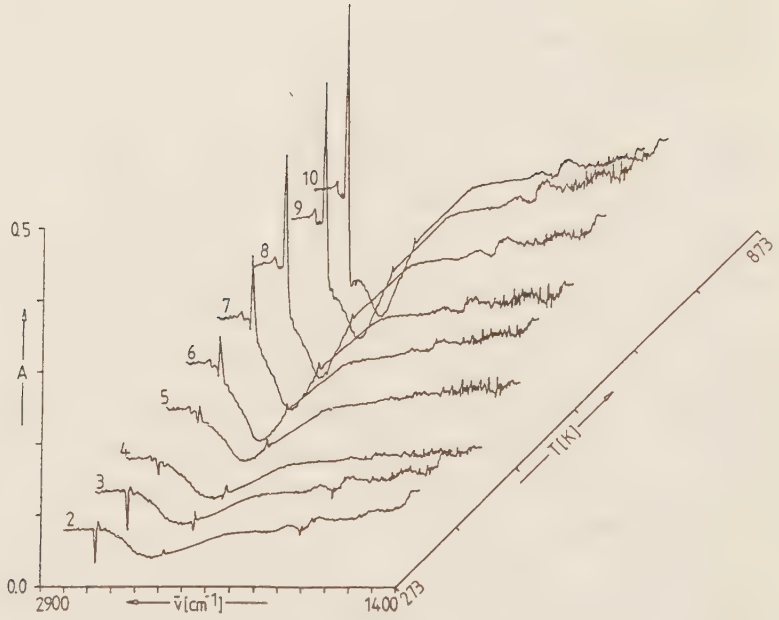


Abbildung 9: Ausheizen von deuterierten Aerosilproben
Differenzspektren zu Abbildung 7
Referenzspektrum: 1. Spektrum der Abbildung 7

nach:

$$\equiv Si\text{-}OH\cdots OH_2 \longrightarrow Si\text{-}OH + H_2O \qquad /68/$$

Als Konsequenz aus diesen Resultaten ergibt sich für den in Kapitel 5.2 zu besprechenden H/D-Austausch der Oberflächenhydroxylgruppen des Aerosils in Abhängigkeit vom Hydratationsgrad der Proben, daß der Ausgangszustand einer Probe nicht, wie zunächst zu vermuten, durch die Bestimmung der integralen Extinktion des Assoziatbereichs erfolgen kann, sondern daß auch

Abbildung 10 a+b: Auswertung der Spektren der Abbildung 6 bzw. 8

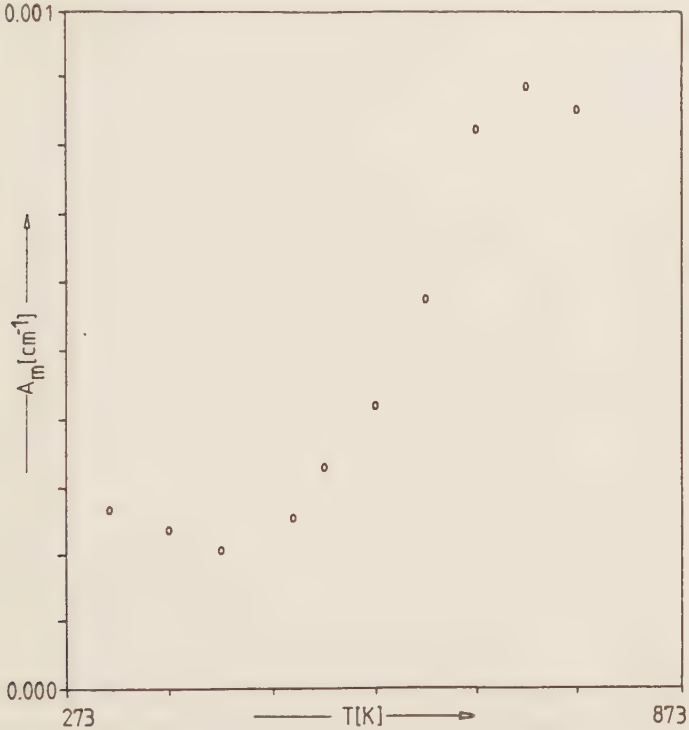


Abbildung 10a: Abhängigkeit der integralen Extinktion der isolierten Silanolbande von der Ausheiztemperatur
Int.-grenzen: 3835 cm^{-1} - 3683 cm^{-1}

die isolierte Silanolbande in die Betrachtungen mit einbezogen werden muß. Proben mit einer kleineren Gesamtkonzentration an Oberflächenhydroxylgruppen haben bis zu einer Ausheiztemperatur von 720K eine größere integrale Extinktion der isolierten Silanolbande. Demzufolge wurde zur Charakterisierung des Aus-

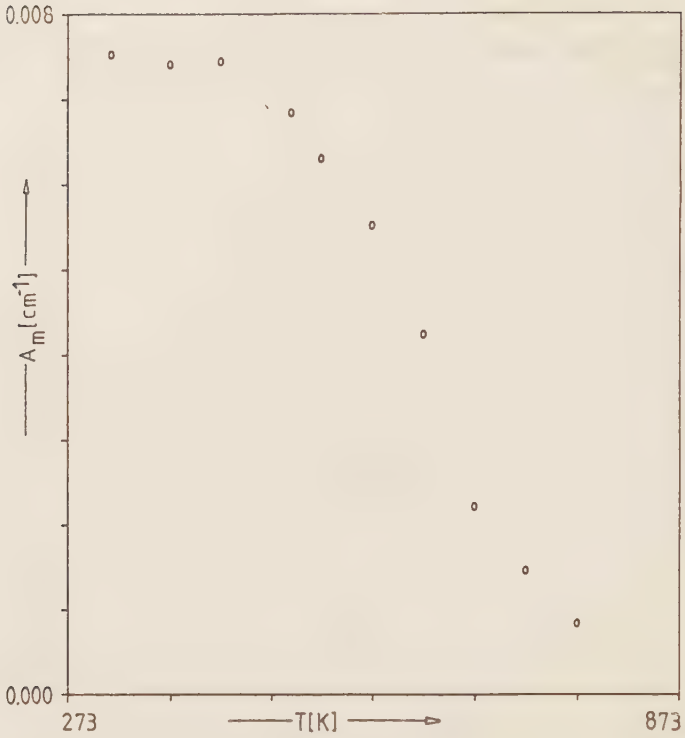


Abbildung 10b: Abhängigkeit der integralen Extinktion der OH-Absorptionsbanden des Assoziatbereichs von der Ausheiztemperatur
Int.-grenzen: 3683 cm^{-1} - 3317 cm^{-1}

gangszustands einer Aerosilprobe über den gesamten Bereich der OH- bzw. OD-Valenzschwingung integriert.

Integrationsgrenzen: 3835 cm^{-1} - 3317 cm^{-1} für den OH-Bereich
2824 cm^{-1} - 2442 cm^{-1} für den OD-Bereich

Zusätzlich werden die Extinktionen der isolierten Silanolbanden

Abbildung 11 a+b: Auswertung der Spektren der Abbildung 7 bzw. 9

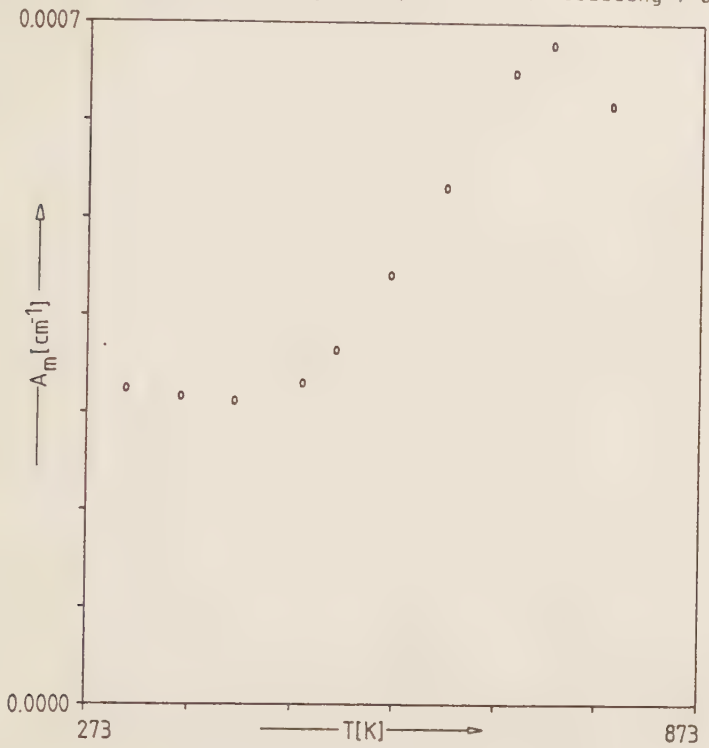


Abbildung IIa: Abhängigkeit der integralen Extinktion der isolierten Deuteroxylbande von der Ausheiztemperatur
Int.-grenzen: 2824 cm^{-1} - 2712 cm^{-1}

und des Assoziatbereichs getrennt ausgewertet.

Integrationsgrenzen der isolierten Silanolbanden:

3835 cm^{-1} - 3683 cm^{-1} für die OH-Silanolbande

2824 cm^{-1} - 2712 cm^{-1} für die OD-Silanolbande

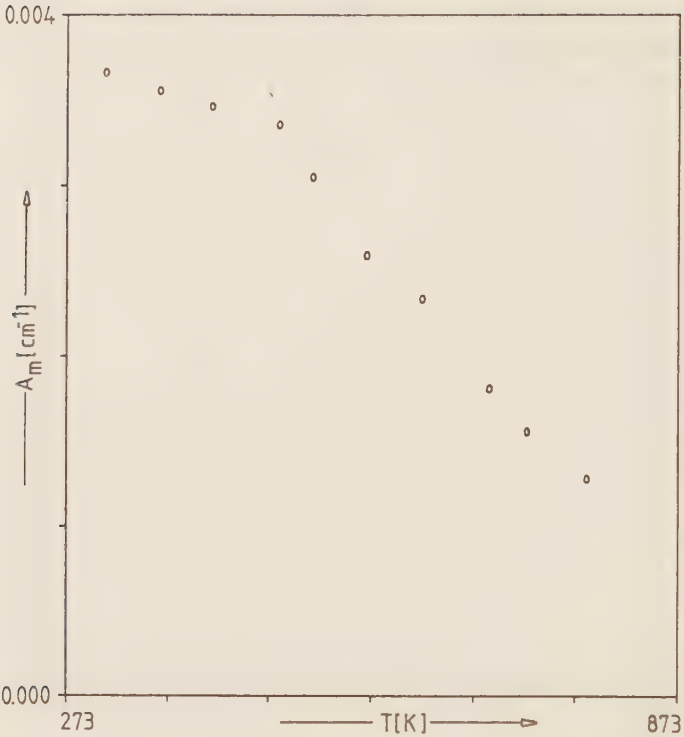


Abbildung 11b: Abhängigkeit der integralen Extinktion der OD-Assoziatbande von der Ausheiztemperatur
Int.-grenzen: 2712 cm^{-1} - 2442 cm^{-1}

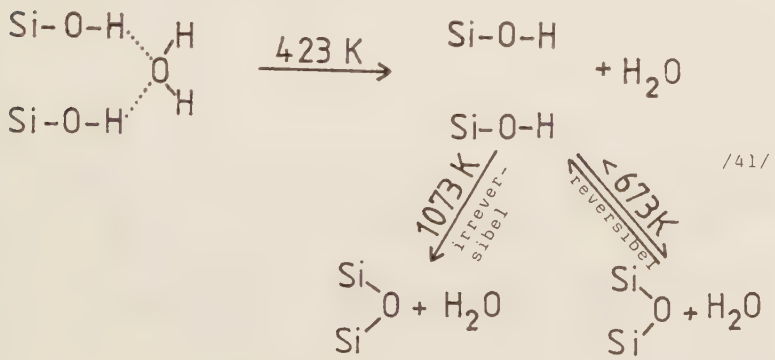
Integrationsgrenzen für den Assoziatbereich:

3683 cm^{-1} - 3317 cm^{-1} für den OH-Assoziatbereich

2712 cm^{-1} - 2442 cm^{-1} für den OD-Assoziatbereich

5.1.2 Rehydratisieren von Aerosil 130

Die Rehydratisierung der Aerosiloberfläche erfolgt langsamer als auf anderen vergleichbaren Oxiden (Al_2O_3, MgO), die Gleichgewichtseinstellung dauert sehr lange (auch bei hohen Wasserpartialdrucken einige Stunden) /39,40/. Die meisten Autoren gehen davon aus, daß die Dehydratisierung des SiO_2 nach dem Ausheizen unterhalb von 673 K reversibel ist, die desorbierten Hydroxylgruppen können bei Raumtemperatur mit Wasserdampf wieder aufgebaut werden /41,69-71/. Erst nach Ausheizen über 673 K wird die Dehydratisierung irreversibel:



/41/

Abbildung 12 und 13 zeigen die Auswertung der integralen Extinktion des OD-Valenzschwingungsbereichs bei der Rehydratisierung von Aerosil nach Ausheizen bei 673 K und nach Ausheizen bei 773 K. Die Proben wurden zuvor bei der jeweiligen Ausheiztemperatur durch Überleiten eines D_2/He-Gasstroms deuteriert, auf Raumtemperatur abgekühlt und durch Überleiten eines D_2O-

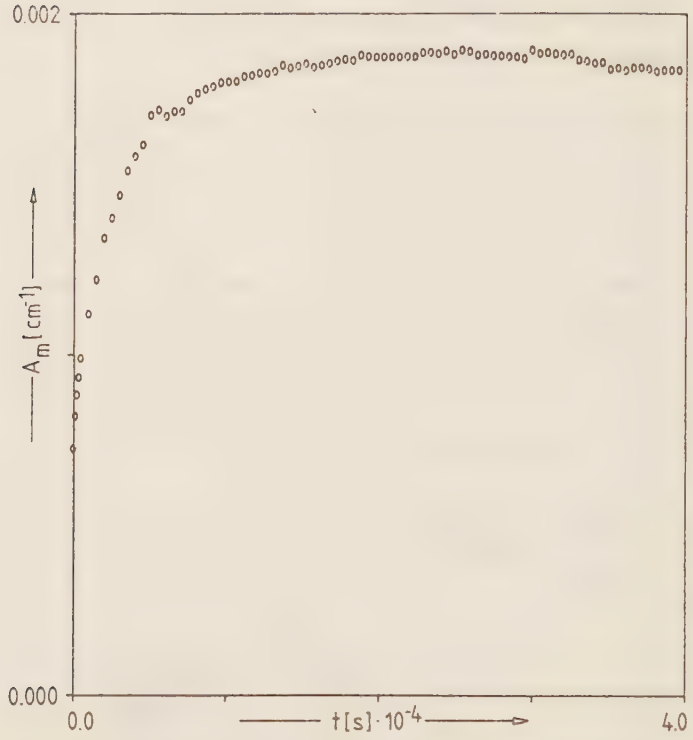


Abbildung 12: integrale Extinktion des OD-Valenzschwingungsbereichs in Abhängigkeit von der Rehydratisierungszeit

T_A = 673 K $T_M = T_{Rehydrat.}$ = 303 K

Int.-grenzen: 2824 cm^{-1} - 2442 cm^{-1}

Referenzspektrum für die Auswertung: Küvette ohne Probe

gesättigten He-Gasstroms rehydratisiert. Der Vergleich der beiden Abbildungen 12 und 13 zeigt, daß nach Ausheizen des Aerosils bei 673 K eine konstante Deuteroxylgruppenbelegung nach ca. 3 Std. erreicht werden kann, während nach Ausheizen

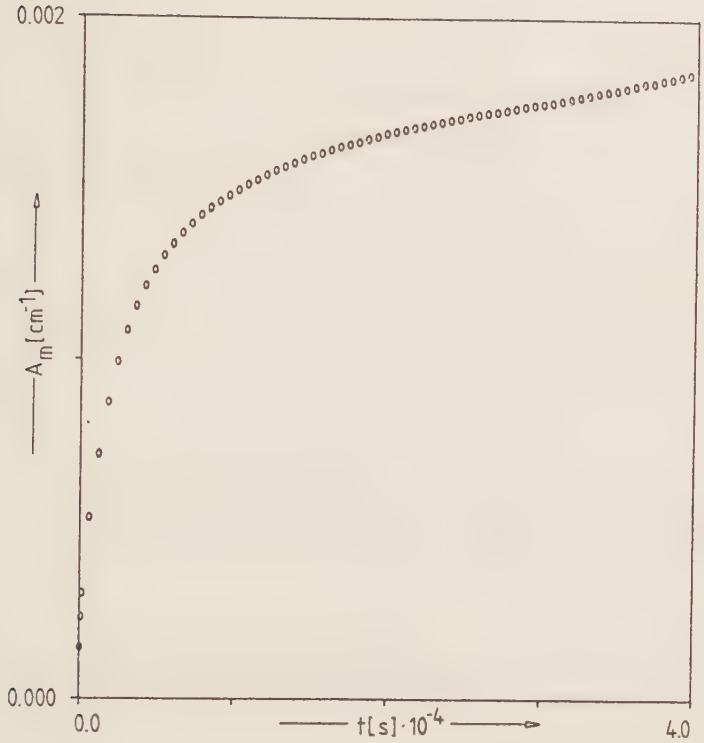


Abbildung 13: integrale Extinktion des OD-Valenzschwingungsbereichs in Abhängigkeit von der Rehydratisierungszeit
T_A = 773 K $T_M = T_{Rehydrat.}$ = 303 K
Int.-grenzen: 2824 cm^{-1} - 2442 cm^{-1}
Referenzspektrum für die Auswertung: Küvette ohne Probe

bei 773 K auch nach ca. 11 Std. die Rehydratisierung noch nicht abgeschlossen ist. Eine reversible Rehydratisierung ist also nach dieser Ausheiztemperatur nicht möglich.

Diese Eigenschaft des Aerosils muß sowohl bei der Herstellung edelmetallhaltiger Aerosilkatalysatoren hinsichtlich der Reduktions- und Hydrolysetemperatur berücksichtigt werden, als auch bei der Einstellung verschiedener Ausgangsbelegungen zur Untersuchung des H/D-Austauschs der Oberflächenhydroxylgruppen. Um eine schnelle und reversible Rehydratisierung des Aerosils zu gewährleisten, wurde während der Vorbereitungsphase eine Temperatur von 473 K nicht überschritten (genaueres experimenteller Teil).

5.2 H/D-Austauschverhalten reinen Aerosils und edelmetallhaltiger Aerosilproben

Aufgrund des komplexen De- und Rehydratationsverhaltens des Aerosils wurden die Proben einheitlich vorbehandelt, indem nach einer Ausheizbehandlung und Hydrolyse bei 473 K, Rehydratisierung über Nacht bei Raumtemperatur und anschließender Deuterierung mit D_2O, die Proben jeweils eine Stunde im He-Gasstrom bei der jeweils angegebenen Temperatur ausgeheizt und anschließend auf die Meßtemperatur abgekühlt wurden. Um Aussagen über die Natur des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts zu erhalten, wurden die folgenden Messungen bei möglichst niedriger Temperatur durchgeführt (i. allg. ca. 353 K).

Bevor die H/D-Austauschreaktion auf edelmetallhaltigem Aerosil untersucht wird, muß geklärt werden, inwieweit reines Aerosil katalytische Wirkung zeigt. Aus diesem Grund wurden verschiedene SiO_2-Proben unter den für die edelmetallhaltigen Proben

gültigen Versuchsbedingungen untersucht. Um Verfälschungen der Messungen durch eventuelle Verunreinigungen des Aerosils auszuschließen, wurden ebenso SiO_2-Proben, hergestellt durch Hydrolyse von Tetraethylorthosilicat, untersucht.

Abbildung 14 zeigt Messungen mit Proben unterschiedlicher Hydroxylgruppenbelegung. Als Maß für die Gesamtbelegung kann die Anfangskonzentration genommen werden, d.h. die auf eine formale Monoschicht bezogene integrale Extinktion für den ersten Meßpunkt ($\dot{A}_m(1)$).

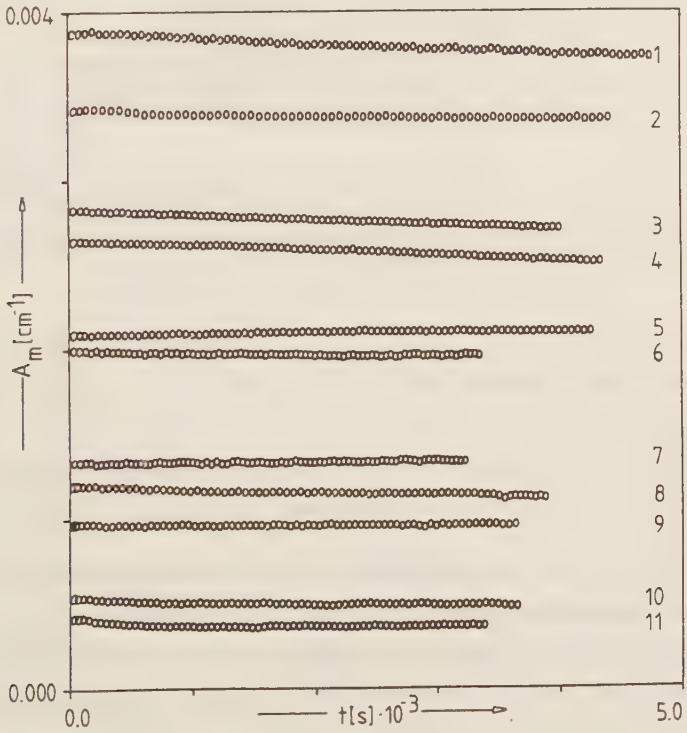


Abbildung 14: H/D-Austauschreaktion deuteroxylierter SiO_2-Proben nach unterschiedlichen Ausheiztemperaturen

Fortsetzung Abbildung 14:

T_M = 348 K
Int.-grenzen: 2824 cm^{-1} - 2442 cm^{-1}

Nr.	Probe	T_A [K]
1	Aerosil 130	373
2	Aerosil 130	473
3	Aerosil 130	593
4	SiO_2 aus TEOS	623
5	Aerosil 130	673
6	SiO_2 aus TEOS	693
7	Aerosil 130	773
8	SiO_2 aus TEOS	783
9	SiO_2 aus TEOS	803
10	SiO_2 aus TEOS	813
11	Aerosil 130	823

TEOS = Tetraethylorthosilicat

Aus diesen Messungen ergibt sich, daß unter den verwendeten Meßbedingungen mit einer katalytischen Aktivität des Aerosils nicht zu rechnen ist.

Abbildung 15 zeigt den Verlauf einer H/D-Austauschreaktion der Oberfächenhydroxylgruppen anhand der Spektren einer mit 1% Pd belegten Aerosilprobe:
Ausgehend von der deuterierten Form nimmt die Absorption der OD-Bande infolge des H/D-Austauschs ab.

Abbildung 16a zeigt die Abhängigkeit der integralen Extinktion des gesamten OD-Valenzschwingungsbereichs von der Zeit für die H/D-Austauschreaktion des obigen Katalysators. Zusätzlich sind zwei Messungen gezeigt, bei denen das Katalysatorträgermaterial durch Hydrolyse von Tetraethylorthosilicat hergestellt wurde

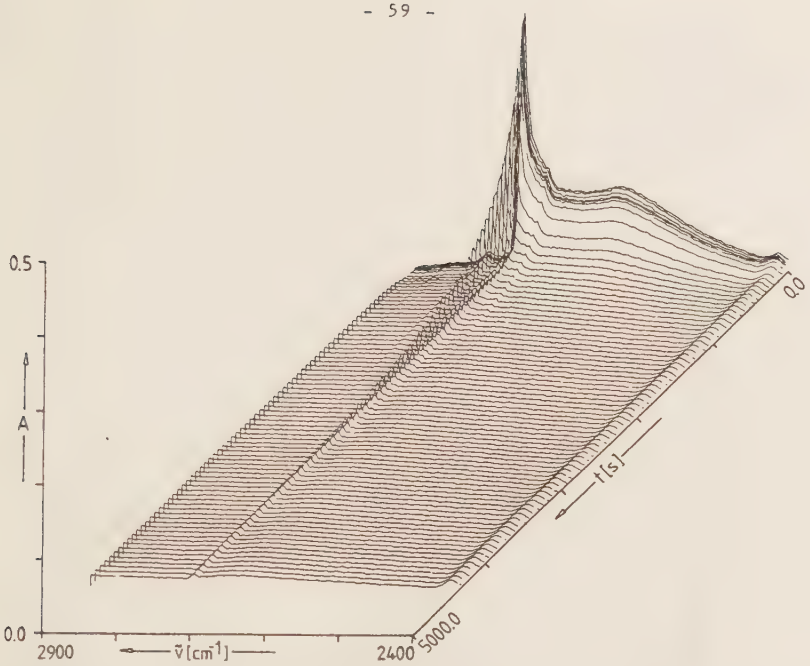


Abbildung 15: H/D-Austauschreaktion einer Pd-haltigen, deuteroxylierten Aerosilprobe mit H_2
Referenzspektrum: Küvette ohne Probe

(ebenfalls mit 1% Pd). Ausgewertet wurden die Differenzspektren mit einem Spektrum der hydroxylierten Probe als Referenz. Die Probenvorbereitung und Meßbedingungen sind mit denen für das reine Aerosil vegleichbar (Abbildung 14).

Der Verlauf der H/D-Austauschreaktion ist gekennzeichnet durch einen schnellen Anfangsteil und einen langsameren zweiten Reaktionsteil. Es verbleibt eine geringe Restkonzentration langsam austauschender OD-Gruppen.

Abbildung 16a,b,c,d: H/D-Austauschreaktion von SiO_2-Proben mit 1% Pd
Referenzspektrum zur Integration: jeweils vor Deuterierung registrierte hydroxylierte Probe
T_M = 348 K

Nr.	Probe	T_A [K]
1	Aerosil 130	373
2	Aerosil 130	473
3	SiO_2 aus TEOS	663
4	Aerosil 130	673
5	SiO_2 aus TEOS	773
6	Aerosil 130	803

TEOS = Tetraethylorthosilicat

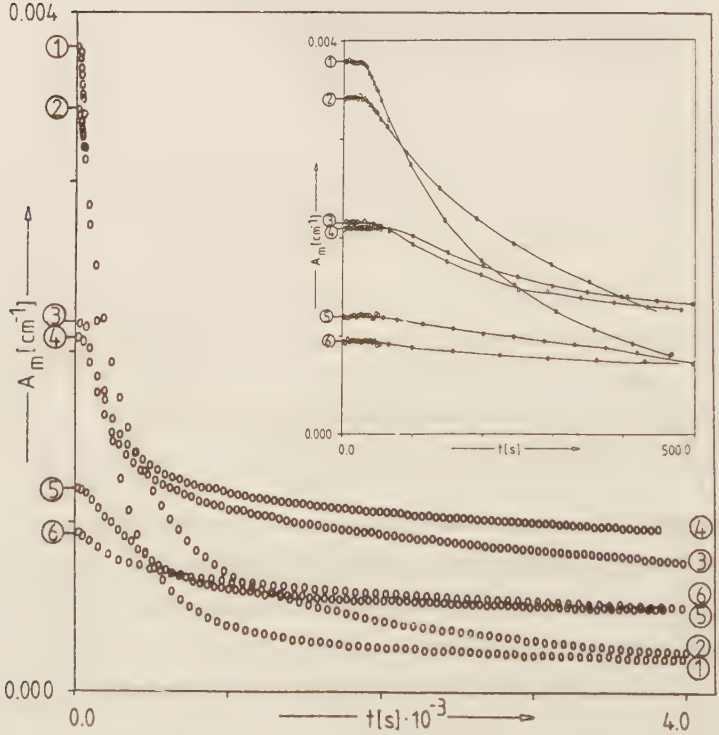


Abbildung 16a: Auswertung des gesamten OD-Valenzschwingungsbereichs (Einschub: Meßpunkte bis 500 s)
Int.-grenzen: 2824 cm^{-1} - 2442 cm^{-1}

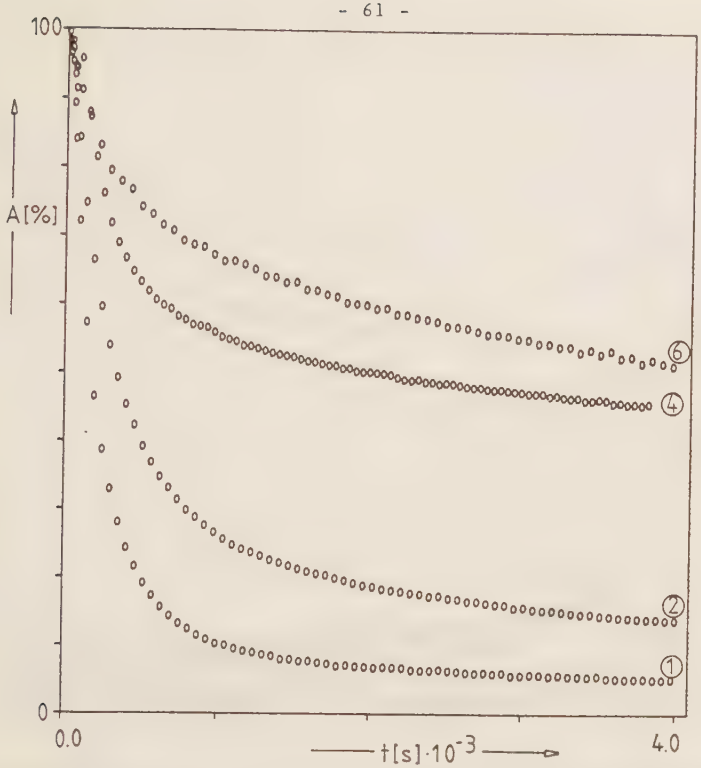


Abbildung 16b: wie Abbildung 16a aber Extinktion relativ zur Extinktion des ersten Meßpunkts

Ein Vergleich mit Abbildung 14 läßt den katalytischen Einfluß des Palladiums deutlich erkennen. Gleichzeitig wird bewiesen, daß der beobachtete spillover-Effekt ausschließlich auf dem Einfluß des Palladiums beruht und nicht, wie u.a. von Sermon et. al. /72/ für Al_2O_3 gefunden, durch Verunreinigungen von z. B. Eisen hervorgerufen wird, weil ansonsten auch auf nicht palladiumhaltigem Aerosil ein Austausch zu beobachten sein müßte. Des weiteren ist aus Abbildung 16a zu erkennen, daß der

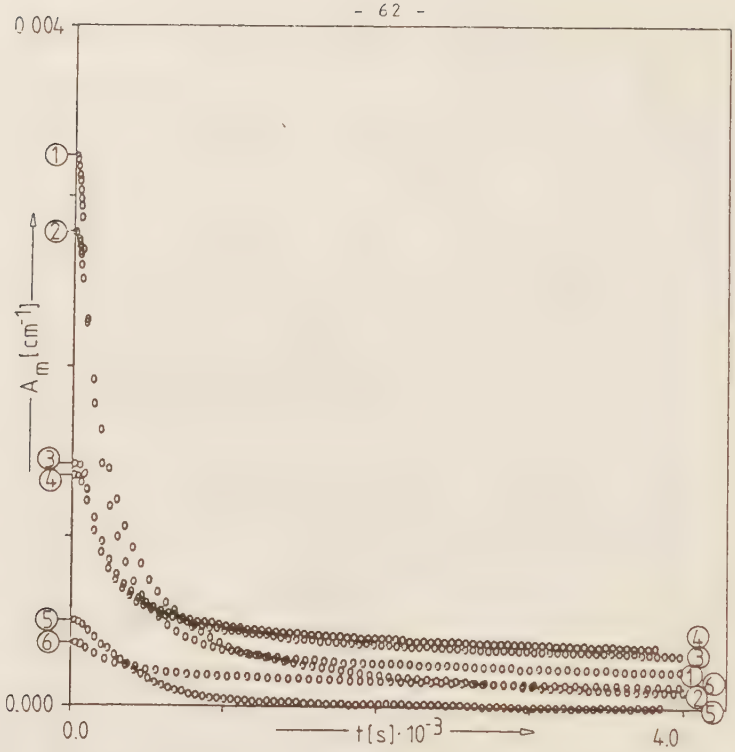


Abbildung 16c: Auswertung der Extinktion der OD-Banden des Assoziatbereichs
Int.-grenzen: 2712 cm^{-1} - 2442 cm^{-1}

Verlauf der H/D-Austauschreaktion der Oberflächenhydroxylgruppen des Aerosils von der Gesamtbelegung mit Hydroxylgruppen abhängig ist. Bei höherem Hydratationsgrad verläuft die Reaktion schneller und bis zu kleineren Restkonzentrationen langsam austauschender OD-Gruppen. Dieser Effekt ist in Abbildung 16b deutlicher zu erkennen, die die integrale Extinktion relativ zum ersten Meßpunkt zeigt. Diese Beobachtung stimmt mit Arbeiten von Ravi

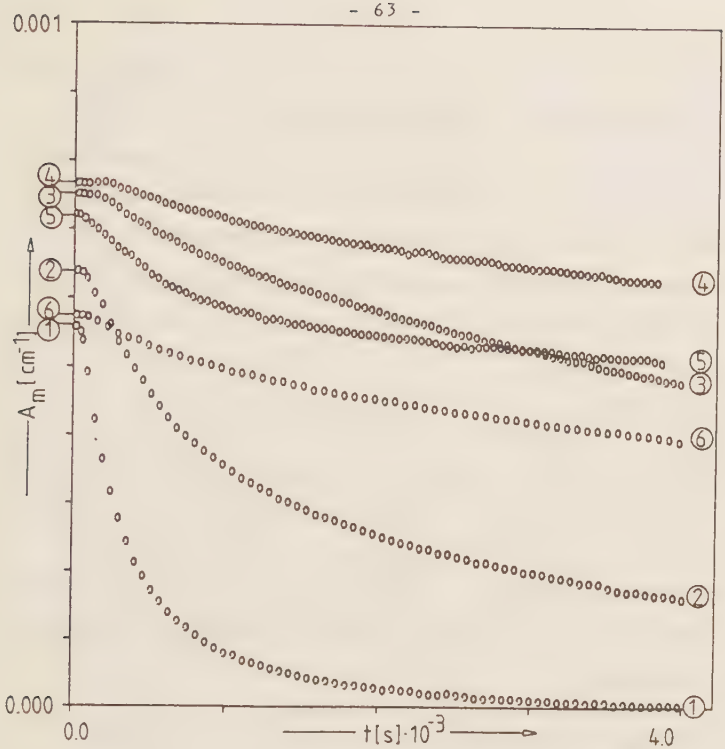


Abbildung 16d: Auswertung der Extinktion der isolierten Deuteroxylgruppen
Int.-grenzen: 2824 cm^{-1} - 2712 cm^{-1}

et.al. /73/ überein, die in Anwesenheit bestimmter adsorbierter Alkohole und Aldehyde eine Zunahme der Austauschgeschwindigkeit von OD-Oberflächenhydroxylgruppen auf Ir-haltigen SiO_2-Katalysatoren finden. Auch Boudart et.al. /3,4/ zeigten, daß die Anwesenheit von Wasser oder verschiedener Alkohole als Co-Katalysator bei der Bildung von Wolframbronze durch Reduktion von Wolfram-III-oxid mit Wasserstoff in Gegenwart von Platin eine notwendige Bedingung ist.

Ein Vergleich der Abbildungen 16c und 16d zeigt, daß die isolierten Silanolgruppen langsamer austauschen als assoziierte Hydroxylgruppen. Wie in Kapitel 5.1.1 erläutert, haben Proben mit einer kleineren Gesamtkonzentration an Oberflächenhydroxylgruppen bis zu einer Ausheiztemperatur von 720 K eine größere integrale Extinktion der isolierten Silanolbande. Erst bei höheren Ausheiztemperaturen nimmt die integrale Extinktion der isolierten Silanolbande ab.

Die Geschwindigkeit des Austauschs der isolierten Silanolgruppen ist stärker als die der assoziierten Hydroxylgruppen vom Hydratationsgrad der Oberfläche abhängig. Die Unterteilung in einen schnellen und langsamen Reaktionsteil ist nur bei hohen Hydroxylgruppenbelegungen zu beobachten und geht bei kleineren Belegungen in einen langsamen, mit der Zeit linear verlaufenden Austausch über.

Die bisherigen Beobachtungen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1) Wasserstoff wird auf dem Edelmetall aktiviert (nur auf edelmetallhaltigen Proben wird ein Austausch der Oberflächenhydroxylgruppen beobachtet, auf reinen Aerosilproben nicht).
2) Die aktiven Wasserstoffspecies werden entweder über die Oberfläche des Aerosils oder über die Gasphase transportiert und reagieren mit den Oberflächenhydroxylgruppen des Aerosils.
3) Der Hydratationsgrad der Oberfläche spielt eine entscheidende Rolle bei der Geschwindigkeit der Austauschreaktion. Diese Abhängigkeit von der Hydroxylgruppenbelegung wird

primär durch die Abhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit der isolierten Silanolgruppen von der Gesamtbelegung hervorgerufen.

Die Reaktionsfolge des Wasserstoff-spillover-Effekts läßt sich in die folgenden Schritte unterteilen:

1) Dissoziative Chemisorption des Wasserstoffs auf der Metallkomponente
2) Aufbrechen der Metall-H-Bindung
3) Transport der aktiven Wasserstoffspecies zu den Oberflächenhydroxylgruppen
4) Reaktion der Oberflächenhydroxylgruppen
5) Austauschdiffusion über die Oberfläche

Die oben erläuterten Beobachtungen lassen den Schluß zu, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktionsfolge in der Bildung oder dem Transport der aktiven Wasserstoffspecies liegt. Aus den bisherigen Messungen kann weder auf die Natur der reaktiven Wasserstoffspecies noch auf den Transportmechanismus geschlossen werden.

5.3 Untersuchungen zum Mechanismus des Wasserstoff-spillover-Effekts an Aerosilkatalysatoren

5.3.1 Natur der reaktiven Wasserstoffspecies

In der Literatur existieren widersprüchliche Angaben über die Natur des spillover-Wasserstoffs. Insbesondere bei dem System Edelmetall/WO_3 wird die Ansicht vertreten, es handele sich um eine Diffusion von Protonen oder Proton-Adsorbat-Komplexen über

die Oberfläche des Trägers mit gleichzeitigem Elektronentransfer durch das Leitungsband des Trägers /u.a. 2,3,4/. Dieser Mechanismus ist allerdings für Al_2O_3 oder SiO_2 als Katalysatorträger sehr unwahrscheinlich, weil aufgrund der Isolatoreigenschaften dieser Oxide ein Transport von Elektronen kaum möglich sein wird. In Tabelle 5-2 sind einige Bandlücken und Widerstände für verschiedene Trägermaterialien zusammengestellt.

Tabelle 5-2 Bandabstände und Widerstände für einige Katalysatorträgermaterialien

Trägermaterial	Leitung	Bandabstand E_g [ev]	Widerstand δ [$\Omega \cdot cm$]	Lit.
Graphit			10^{-4}	74
Fe_2O_3	n	1.4	10^7-10^{10}	75
CuO	n,p	1.7		76,77
WO_3	n	2.7		76,80,81
ZnO	n	3.2		78
TiO_2	n	3.2	10^8	79
ZrO_2	n	5.0		82,83,84
Al_2O_3	Isolator	7-10	10^{25}	85,86,87
SiO_2	Isolator			54
Halbleiter: Widerstandsbereich 10^{-2}-10^8 $\Omega \cdot cm$				

Andere Autoren nehmen zur Erklärung des Transports aktiver Wasserstoffspecies sowohl bei Halbleitern als auch bei Isolatoren eine Wanderung von Elektron-Proton-Paaren an /18/, andere gehen von einer Diffusion von Wasserstoffatomen über die Oberfläche des Trägers oder die Gasphase aus /19,21,22,31,32,88-92/. Die wichtigsten Literaturstellen sind in Tabelle 5-3 zusammengestellt.

Tabelle 5-3 Literaturzusammenstellung zum Wasserstoff-spillover- Effekt

System	Methode	Meßtemp. [K]	Ergebnis / Hypothese	Lit.
Pt-und Pd-haltige Ca-Y- und Ce-Y-Zeolite	ESR Chemisorption von Anthracen und Perylen auf der Oberfläche: $Ce^{4+} + Ar \longrightarrow Ar^{+}\cdot + Ce^{3+}$ $H\cdot + Ar^{+}\cdot \longrightarrow Ar\text{-}H^{+}$	295-300	Wanderung von H-Atomen über die Oberfläche des Zeolits, Wirkung von Aromaten als Brücken	21,22
Pd/C	Elektrochemisch H_2-Adsorption volumetrisch	296-299	Transport von Elektron-Proton-Paaren aufgrund elektronischer oder ionischer Leitfähigkeit der Oberfläche, treibende Kraft elektrochem. Potentialgradient	18
Pt/C	H_2-Adsorption elektrochemisch (galvanostatisch)	Raumtemp.	Transport von H-Atomen vom Pt zum Träger geschwindigkeitsbestimmend und Co-katalysiert von Wasser	92
Pd/SiO_2	Halbleiterdetektor ZnO-Elektrode	295-413	Diffusion von H-Atomen vom Pt über die Oberfläche des Trägers, H-Atome in Gasphase nicht ausgeschlossen	31,32, 33

Fortsetzung Tabelle 5-3

System	Methode	Meßtemp. [K]	Ergebnis / Hypothese	Lit.
Pt/C	H_2-Adsorption Volumetrisch	573-665	Diffusion von H-Atomen vom Pt auf C	91
Ru/SiO_2	Temp.-Programm. Desorption von D_2		H-spillover ab einer Temp. von 323 K, Wanderung von D-Atomen vom Ru auf den Träger	93
Pt/Al_2O_3	Temp.-Programm. Desorption, Vergleich der Desorption von H-Atomen und der Desorption des H von Katalysatoroberfläche		Oberflächendiffusion von H-Atomen geschwindigkeitsbestimmend	19,89 "
Pt/Al_2O_3// WO_3	Bildung von Wofram-bronze durch Reduktion mit H_2 in Gegenwart von Pt/Al_2O_3	323	H-Atome oder Protonen und Elektronen als reduzierende aktive H-Species	2
Pt/Al_2O_3	Reduktion von UO_3 zu UO_2 auch ohne direkten mechanischen Kontakt zum Katalysator	673	H-Atome Transport über die Gasphase	94,95

Fortsetzung Tabelle 5-3

System	Methode	Meßtemp. [K]	Ergebnis / Hypothese	Lit.
Pt/Ag_2S	Elektronenmikroskop Beobachtung der Reduktion von Ag_2S durch H_2 in Gegenwart von Pt und Pt durch SiO_2 oder C von Ag_2S getrennt	373-473	H-Atome als aktive Wasserstoff-species	20,27
Pt/SiO_2 Pt/Al_2O_3	NMR Spin-Gitter Relaxationszeiten H_2-Adsorption volumetrisch	Raumtemp.	H-Atome als aktive Wasserstoff-species	96
Pt/WO_3	Reduktion von WO_3 durch H_2 in Gegenwart von Pt	Raumtemp.	Protonen oder Proton-Adsorbatkomplexe, Elektronentransfer durch das Leitfähigkeitsband des Trägers H_2O oder verschiedene Alkohole als Co-Katalysator	3,4
Pt/Al_2O_3	GC und IR, Umsetzung von methoxyliertem SiO_2 zu CH_4 durch H_2 in Gegenwart des Kat.	703	aktive Species: atomarer H als H_3· $H_a + H_{2(g)} \longrightarrow H_{3a}$ in der Gasphase geschw.-bestimmender Schritt: Übergang des spillover-H vom Kat. auf den Träger	5

Fortsetzung Tabelle 5-3

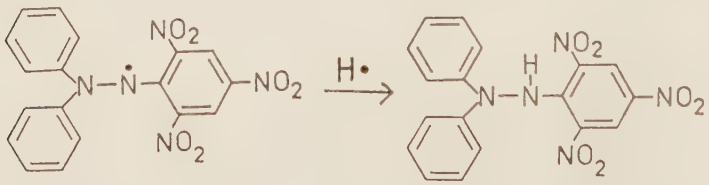
System	Methode	Meßtemp. [K]	Ergebnis / Hypothese	Lit.
Pt/Al_2O_3	GC; Retentionszeit für HD-Pulse in Abhängigkeit von der zugesetzten Wassermenge	423	H-Atome wandern über Wasser als Brücke vom Pt auf den Träger	88
Rh/Al_2O_3	IR; H/D-Austausch der Oberflächenhydroxylgruppen des Al_2O_3	310	Oberflächendiffusion von H-Atomen über Al_2O_3-Oberfläche geschw.-bestimmend	13
Pt/H-CaY-zeolit	IR; H/D-Austausch der Oberflächenhydroxylgruppen des Zeolit	250-400	Mobilität der Hydroxylgruppen, diese wandern zum Pt, wo der Austausch stattfindet, Beschleunigung des Austauschs durch Wasser	97
Pt/Al_2O_3 punktförmig in SiO_2	IR; H/D-Austausch der Oberflächenhydroxylgruppen des SiO_2	363	geschw.-bestimmender Schritt: Wanderung von spillover-D vom Pt/Al_2O_3-Kat. ausgehend auf den Träger SiO_2	15
Pt-Kat. punktförmig in SiO_2	IR; H/D-Austausch der Oberflächenhydroxylgruppen des SiO_2	511	aus dem Konzentrationsgradienten des Austauschs folgt, daß das Aufbrechen der Pt-H-Bindung geschw.-bestimmend ist; Wanderung von spillover-H über größere Distanzen	11

Fortsetzung Tabelle 5-3

System	Methode	Meßtemp. [K]	Ergebnis / Hypothese	Lit.
Ir/SiO_2	IR; H/D-Austausch der Oberflächenhydroxylgruppen des SiO_2	298	Aldehyde als Promotor des katalytischen Effekts	73
Pt/Zeolite	IR; H/D-Austausch der Oberflächenhydroxylgruppen der Zeolite Analyse der Gasphase massenspektrometrisch	293-573	Transport aktiven Deuteriums über Distanzen bis zu 10mm Transport durch Gittersauerstoff der Oxidoberfläche	8,10, 90
Pt/Al_2O_3	IR; H/D-Austausch der Oberflächenhydroxylgruppen des Al_2O_3	365-673	durch Gegenwart von Wasser Beschleunigung der Austauschreaktion, Transport der reaktiven H-Species geschw.-bestimmend	16,17

Aus der in Tabelle 5-3 zusammengestellten Literatur geht hervor, daß die Natur des spillover-Wasserstoffs bisher noch nicht eindeutig geklärt ist und daß die unterschiedlichen Hypothesen insbesondere aufgrund der Vielzahl der untersuchten Systeme und verschiedenen Versuchsbedingungen schlecht miteinander vergleichbar sind. Da die meisten Untersuchungen an Al_2O_3 und SiO_2 als Trägermaterial von der Hypothese ausgehen, daß Wasserstoff in atomarer Form über die Oberfläche des Trägers transportiert wird, ein direkter Nachweis für das Auftreten von Wasserstoffradikalen als Zwischenprodukt aber noch aussteht, wurde nach einer Methode zum IR-spektroskopischen Nachweis von Wasserstoffatomen gesucht.

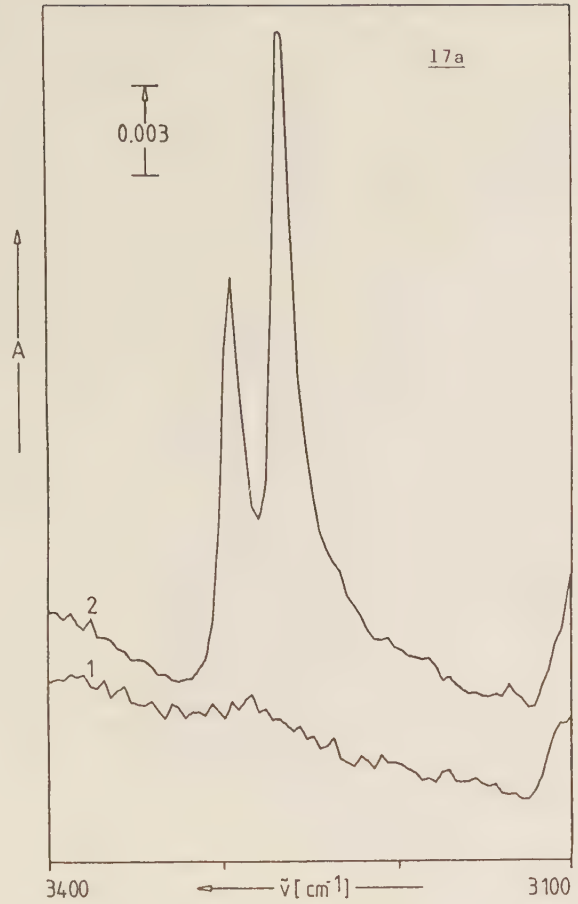
Zum Abfangen von Radikalen, die als Zwischenprodukt bei chemischen Reaktionen entstehen, eignen sich stabile freie Radikale wie z.B. 1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH). Bei der Reaktion mit Wasserstoffradikalen wird als Reaktionsprodukt 1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazin (DPPHN) erwartet:



1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH)

1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazin (DPPHN)

Abbildung 17 zeigt die Spektren des DPPH und DPPHN, gemessen in KBr in gleichen molaren Verhältnissen, und das zugehörige Differenzspektrum, d.h. das Spektrum des DPPHN mit dem Spektrum des DPPH als Referenz. Wie aus Abbildung 17 zu erkennen ist,



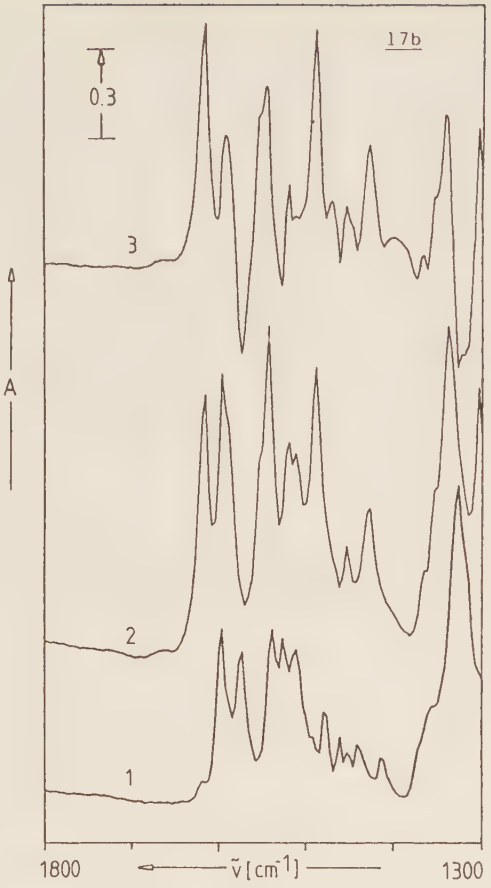


Abbildung 17a,b

DPPH und DPPHN in KBr (jeweils Mischungsverhältnis in KBr: 1:100)

17a: N-H-Valenzschwingung
Nr.1: DPPH
Referenz: leere Küvette
Nr.2: DPPHN
Referenz: leere Küvette

17b: Deformationsbereich
Nr.1: DPPH
Referenz: leere Küvette
Nr.2: DPPHN
Referenz: leere Küvette
Nr.3: Differenzspektrum DPPHN mit DPPH als Referenz

können das Ausgangs- und Endprodukt der Reaktion gut IR-spektroskopisch unterschieden werden.

Zur Untersuchung des Wasserstoff-spillover-Effekts wurde eine Aerosilprobe mit einem äußeren Rand aus Pd-haltigem Aerosil mit DPPH imprägniert und, um nur die Reaktion auf dem DPPH-haltigen reinen Aerosil ohne Palladium zu messen, zusätzlich zur Blende noch ein Ring aus Al-Folie von außen auf dem Küvettenfenster angebracht.

Nach einer Vorperiode im He-Gasstrom sollte bei Zugabe von Wasserstoff die Bildung des DPPHN zu beobachten sein. Abbildung 18 zeigt eine Auswahl von Spektren eines solchen Versuchs. Um eine horizontale Basislinie zu erhalten und die Änderungen der Spektren möglichst genau auswerten zu können, dient als Referenzspektrum ein Spektrum der Probe registriert vor der Wasserstoffzugabe. Des weiteren sind in Abbildung 18 das Differenzspektrum der reinen Komponenten (Nr. 6) und die Deformationsbande des auf Aerosil adsorbierten Wassers eingezeichnet. Man erkennt, daß sich als Reaktionsprodukt 1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazin gebildet hat, denn nach Wasserstoffzugabe entsprechen die Differenzspektren dem der reinen Komponenten in KBr (Abbildung 17b Nr. 3). Eine Auswertung der charakteristischen Bande bei 1620 cm^{-1} ist problematisch, weil diese mit der Wasserdeformationsbande überlagert ist.

Abbildung 19 zeigt die Änderung der Differenzspektren in Abhängigkeit von der Zeit. Die Wasserstoffzugabe erfolgte nach einer Vorperiode im He-Gasstrom von 5883 s (bis Spektrum Nr. 3 He-Phase).

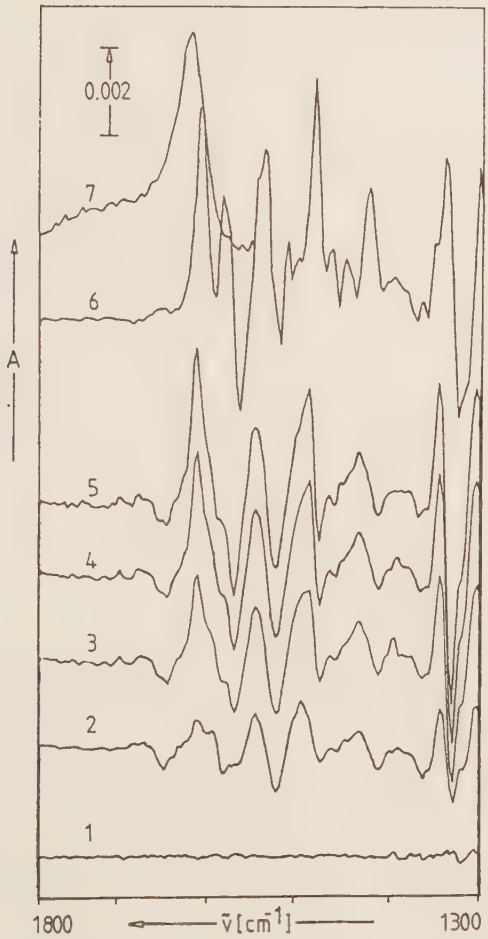


Abbildung 18: Reaktion von DPPH mit spillover-Wasserstoff

Spektrum Nr.1: vor der Wasserstoffzugabe

Spektrum Nr.2-5: Reaktion des DPPH bei Zugabe von Wasserstoff auf einer SiO_2-Probe mit einem äußeren Ring aus Pd/SiO_2

Referenz: Spektrum der Probe vor der Wasserstoffzugabe

Spektrum Nr.6: Differenzspektrum von DPPHN mit DPPH als Referenz (Spektrum Nr.3 Abbildung 17b)

Spektrum Nr.7: Deformationsbande von adsorbiertem Wasser auf Aerosil

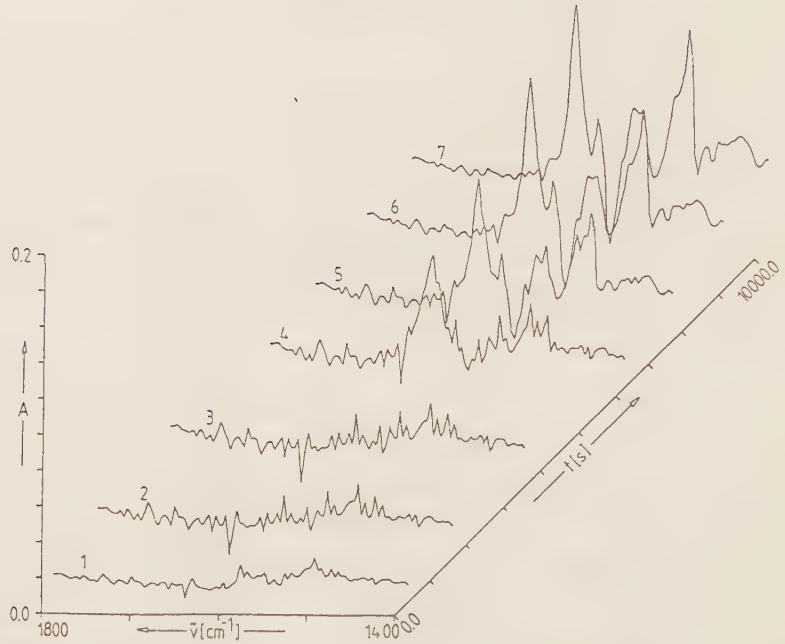


Abbildung 19: Reaktion des DPPH auf einer Aerosilprobe mit einem äußeren Ring aus Pd/SiO_2 beim Überleiten von Wasserstoff
Referenzspektrum: ein Spektrum der Probe vor Wasserstoffzugabe
Spektrum 1-3: Vorperiode in Helium
Spektrum 4-7: Reaktion des DPPH bei Wasserstoffzugabe

In Abbildung 20a-c sind die zu obigem Versuch gehörenden integralen Extinktionen verschiedener Banden in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. Es ist deutlich eine Reaktion bei Wasserstoffzugabe, das Auslaufen der Reaktion beim Abschalten des Wasserstoffs (Nachlaufzeit des Wasserstoffs ca. 1050 s Tabelle

Abbildung 20a,b,c: Integrale Extinktion verschiedener Banden bei der Reaktion des DPPH mit spillover-Wasserstoff
T_M = 338 K
Referenz: ein Spektrum der Probe vor H_2-Zugabe

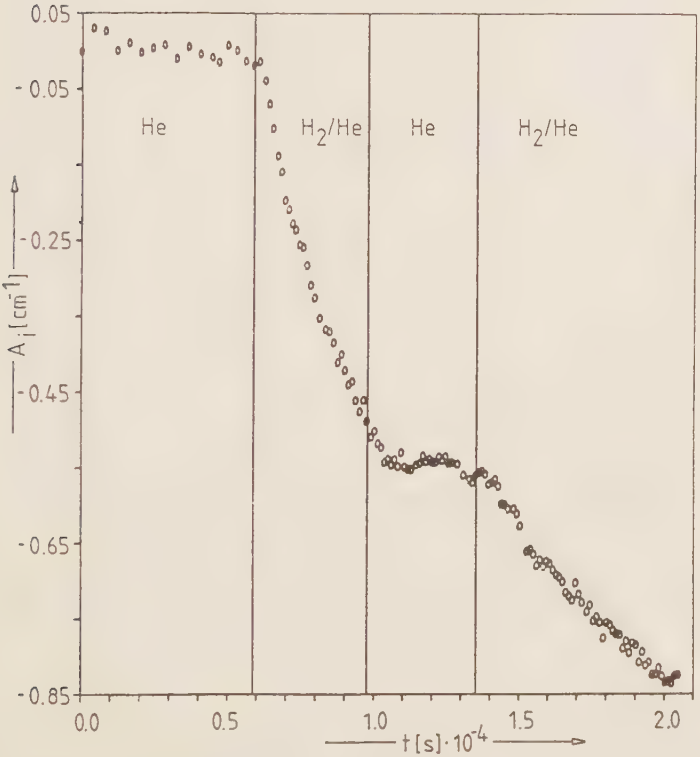


Abbildung 20a: Integration der abnehmenden Bande bei 1578 cm^{-1}
Int.-grenzen: 1589.3 cm^{-1} - 1550.8 cm^{-1}

4-1) und der erneute Reaktionsbeginn bei weiterer Wasserstoffzugabe zu beobachten. Blindversuche, die beweisen daß DPPH nicht mit molekularem Wasserstoff reagiert, werden in Kapitel

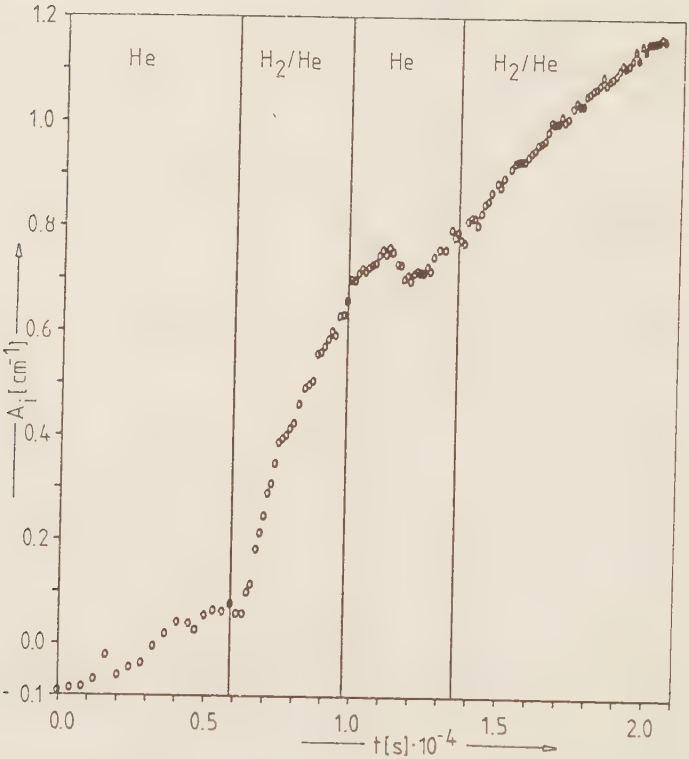


Abbildung 20b: Integration der zunehmenden Bande bei 1551 cm^{-1}
Int.-grenzen: 1577.8 cm^{-1} - 1527.6 cm^{-1}

5.4 besprochen.

Aus den bisherigen Versuchen ist zu schließen, daß beim Effekt des Hydrogen-Spillover reaktive Wasserstoffspecies in Form von Wasserstoffradikalen vom Metall auf den Träger übertragen werden. Auf den Transportmechanismus kann aus den bisherigen Versuchen nicht geschlossen werden.

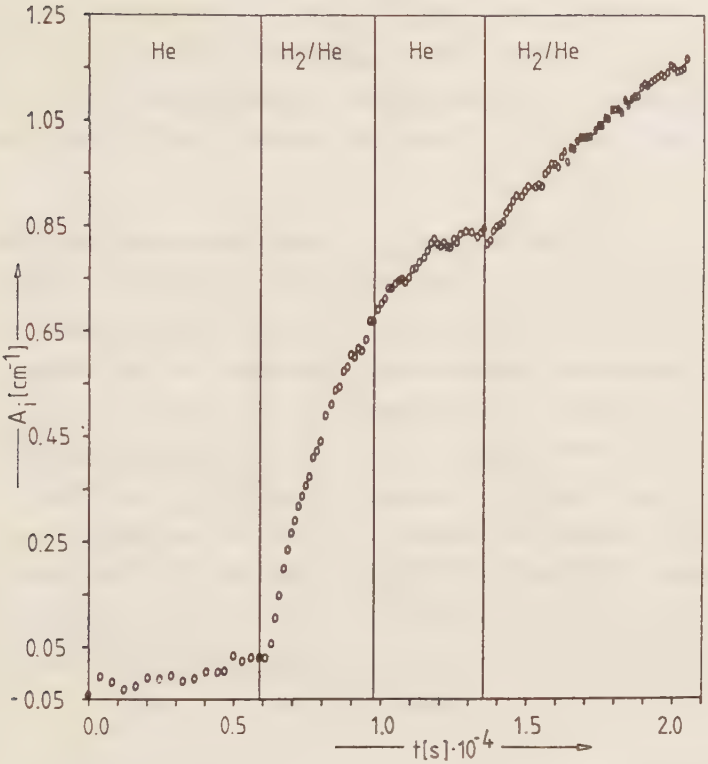


Abbildung 20c: Integration der zunehmenden Bande bei 1493 cm^{-1}
Int.-grenzen: 1523.8 cm^{-1} - 1481.3 cm^{-1}

5.3.2 Transport der Wasserstoffatome

5.3.2.1 Untersuchungen mit DPPH

Aus den im vorigen Kapitel beschriebenen Versuchen ergibt sich, daß Wasserstoff auf dem Edelmetall aktiviert wird und anschließend in Form von Wasserstoffatomen entweder über die Oberfläche des Trägers oder durch die Gasphase diffundieren kann.

In der Literatur finden sich gewisse Hinweise, daß der Transport aktiver Wasserstoffspecies über größere Distanzen möglich ist (3 mm - 10 mm) /8,9,10,90/ und eventuell über die Gasphase erfolgt /26,31,94/.

Zur Untersuchung des Transports von Wasserstoffatomen über die Gasphase wurde eine mit DPPH imprägnierte Aerosilprobe in die fixierte Probenhalterung und eine Pd-haltige Aerosilringprobe in die bewegliche Probenhalterung eingebracht (s. Abbildung 1 und 4). Mit dieser Anordnung ist es möglich, den Abstand zwischen der DPPH-haltigen Detektorprobe und dem Katalysator zu variieren, indem die Katalysatorringprobe zum einen neben die Radikalfängerprobe (Abstand ca. 5 mm) und zum anderen in die Ausheizzone (Abstand ca. 160 mm) geschoben wird. Die Abb. 21a-d zeigen die Auswertung der integralen Extinktion verschiedener Banden bei einem Versuch mit dieser Versuchsanordnung.

Abbildung 21 a,b,c,d:

integrale Extinktion verschiedener Banden bei der Reaktion von DPPH mit spillover-Wasserstoff bei Anordnung des Pd/SiO_2-Katalysators in der beweglichen Probenhalterung

T_M = 333 K

1.Phase: Messung der Vorperiode im He-Gasstrom

2.Phase: Zugabe von Wasserstoff bei Anordnung der Katalysatorringprobe in der Ausheizzone (Stellung 2) d.h. großem Abstand zur DPPH-Probe

3.Phase: in Wasserstoff bei Anordnung der Katalysatorringprobe neben der DPPH-Probe (Stellung 1)

4.Phase: wie Phase 2

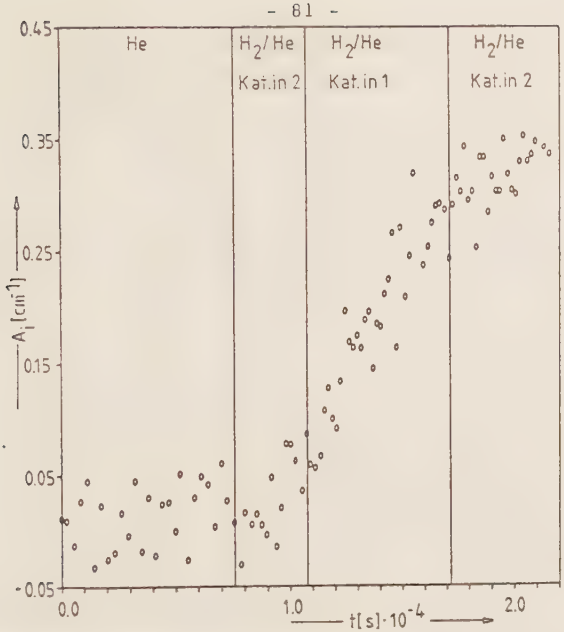


Abbildung 21a: Zunahme der N-H Valenzbande
Int.-grenzen: 3348.4 cm^{-1} - 3248.1 cm^{-1}

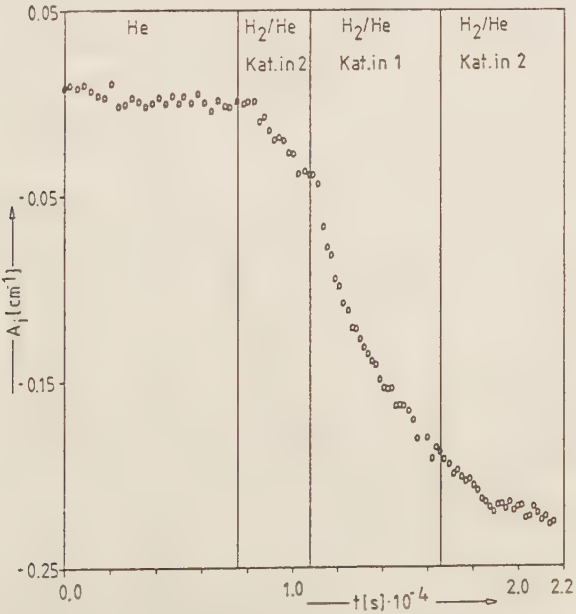


Abbildung 21b: Integration der abnehmenden Bande bei 1578 cm^{-1}
Int.-grenzen: 1589.3 cm^{-1} - 1550.8 cm^{-1}

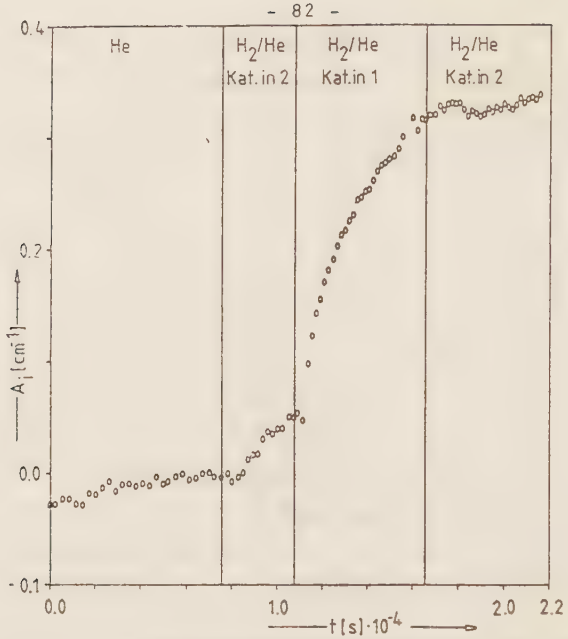


Abbildung 21c: Integration der zunehmenden Bande bei 1551 cm^{-1}
Int.-grenzen: 1577.8 cm^{-1} - 1527.6 cm^{-1}

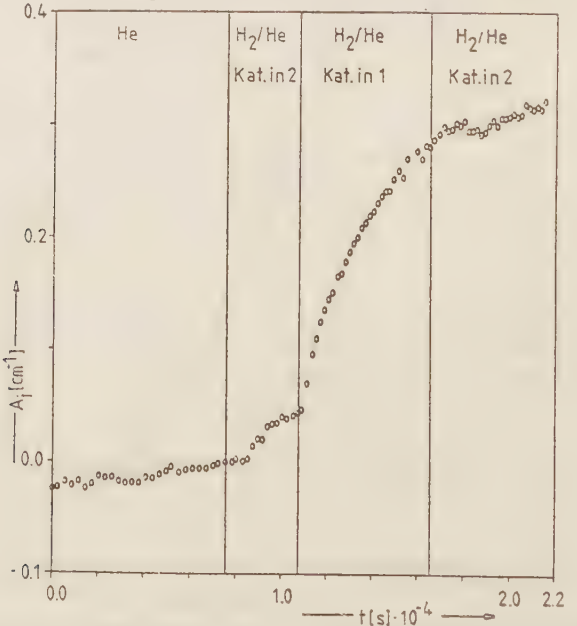


Abbildung 21d: Integration der zunehmenden Bande bei 1493 cm^{-1}
Int.-grenzen: 1523.8 cm^{-1} - 1481.3 cm^{-1}

Zu Versuchsbeginn befand sich die Katalysatorringprobe in der Ausheizzone, d.h. in großem Abstand zur Detektorprobe. Nach einer konstanten Phase im Helium-Gasstrom beginnt bei Zugabe von Wasserstoff eine langsame Reaktion, die sofort beschleunigt, sobald der Katalysator neben die DPPH-haltige Probe geschoben wird (Stellung 1) und beim Zurückziehen (Stellung 2) des Katalysators wieder verlangsamt.

Einen analogen Versuch, der beweist, daß die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit nach dem Zurückziehen der Katalysatorringprobe nicht auf ein Ausklingen der Reaktion, sondern tatsächlich auf eine Vergrößerung des Abstands zwischen Katalysator- und Detektorprobe zurückzuführen ist, zeigt Abbildung 22a,b. Hier ist die Katalysatorringprobe mehrmals zwischen Ausheiz- und Meßzone hin- und hergeschoben worden und man beobachtet je nach Anordnung des Katalysators eine Zu- oder Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit. Als Beispiel ist die Auswertung der abnehmenden Bande bei 1578 cm^{-1} und der zunehmenden Bande bei 1493 cm^{-1} gezeigt.

Abbildung 22a,b:

Integrale Extinktion verschiedener Banden bei der Reaktion von DPPH mit spillover-Wasserstoff bei Anordnung der Pd/SiO_2-Katalysatorringprobe in der beweglichen Probenhalterung
T_M = 333 K
1.Phase: Messung der Vorperiode in reinem He-Gasstrom
2.Phase: Zugabe von Wasserstoff bei Anordnung der Katalysatorringprobe in der Ausheizzone (Stellung 2)
3.Phase: Messung im H_2/He-Gasstrom bei Anordnung der Katalysatorringprobe neben der Detektorprobe (Stellung 1)
4.Phase: wie Phase 2
5.Phase: wie Phase 3

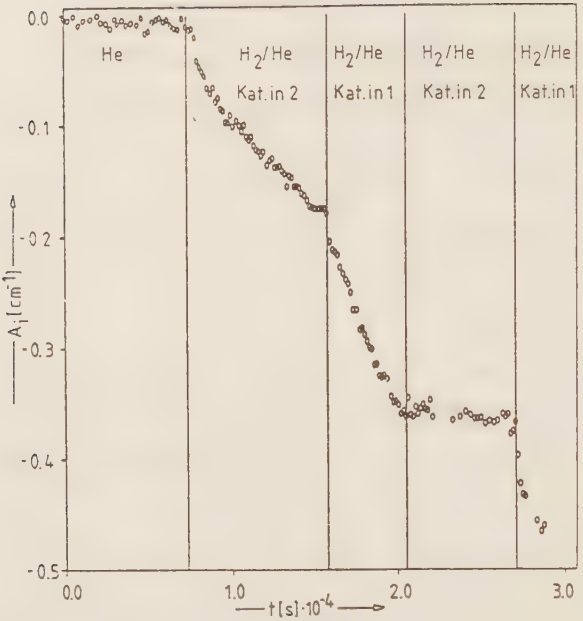


Abbildung 22a: Integration der abnehmenden Bande bei 1578 cm^{-1}
Int.-grenzen: 1589.3 cm^{-1} - 1550.8 cm^{-1}

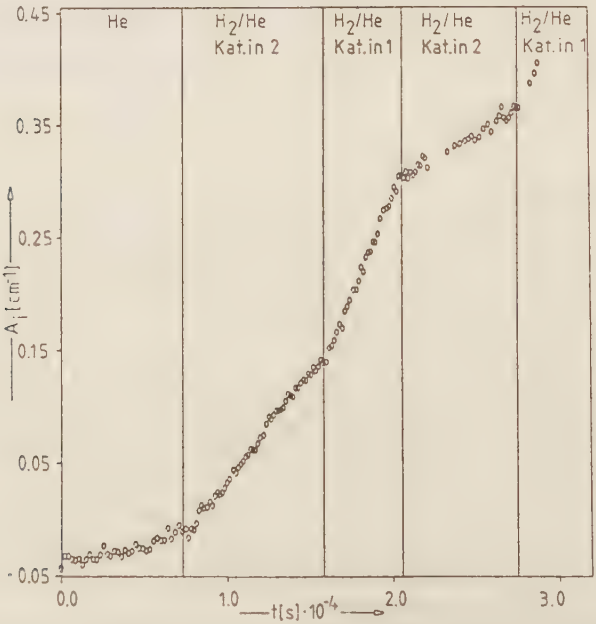


Abbildung 22b: Integration der zunehmenden Bande bei 1493 cm^{-1}
Int.-grenzen: 1523.8 cm^{-1} - 1481.3 cm^{-1}

Die Abbildungen 23a,b zeigen eine Auswahl der in Abbildung 21a-d ausgewerteten Differenzspektren. Ein Vergleich mit den Spektren der reinen Ausgangs- und Endprodukte (Abbildung 17a,b) zeigt, daß sich das erwartete Reaktionsprodukt 1.1-Diphenyl-2-picrylhydrazin gebildet hat. Gleichzeitig ist der Grund für die starke Streuung der Meßwerte insbesondere bei der Auswertung der N-H-Valenzbande zu erkennen (Abbildung 21a). Aufgrund der geringen Intensität der N-H-Valenzbande und der damit einhergehenden geringen Änderung in den Differenzspektren (nur 0.02 Extinktionseinheiten) ist eine Auswertung problematisch. Hinzu kommt die Überlagerung mit den Absorptionsbanden der Oberflächenhydroxylgruppen des Aerosils und den Rotationsschwingungsbanden des Wasserdampfs, sowie das schlechte Signal-zu-Rausch Verhältnis in diesem Wellenzahlbereich.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß durch die spezielle Versuchsanordnung, die es erlaubt, die Reaktion des DPPH in Abhängigkeit von der Position des Katalysators zu beobachten, gezeigt werden konnte, daß ausgehend von einer Pd-haltigen Aerosilprobe Wasserstoffatome über die Gasphase transportiert werden und auf der Detektorprobe reagieren.

Dmitriev et.al. /8,9,10,90/ schließen aus ihren Untersuchungen zur Übertragung von aktivem Wasserstoff über größere Distanzen (3 mm - 10 mm), daß der Transport des aktiven Wasserstoffs über die Oberfläche eines Festkörpers erfolgt, z.B. über die Wände der Meßzelle. Dieser mögliche Mechanismus der Übertragung von Wasserstoffradikalen nicht über die Gasphase, sondern über die Wände der Küvette, ist in den oben beschriebenen Versuchen aus-

Abbildung 23a,b: Auswahl von Spektren, registriert während der Reaktion des DPPH mit spillover-Wasserstoff
(Auswertung der Spektren s. Abbildung 21a-d)
T_M = 333 K
Referenz: ein Spektrum der Probe vor der Wasserstoffzugabe
Wasserstoffzugabe bei 8318 s (ab Spektrum Nr. 6)

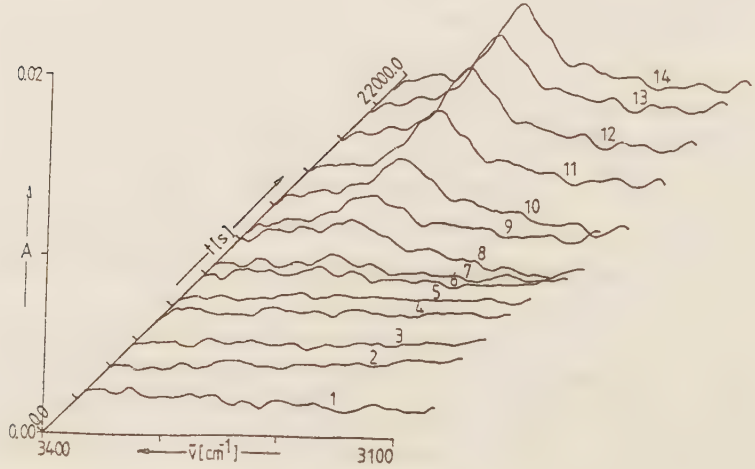


Abbildung 23a: N-H-Valenzbereich

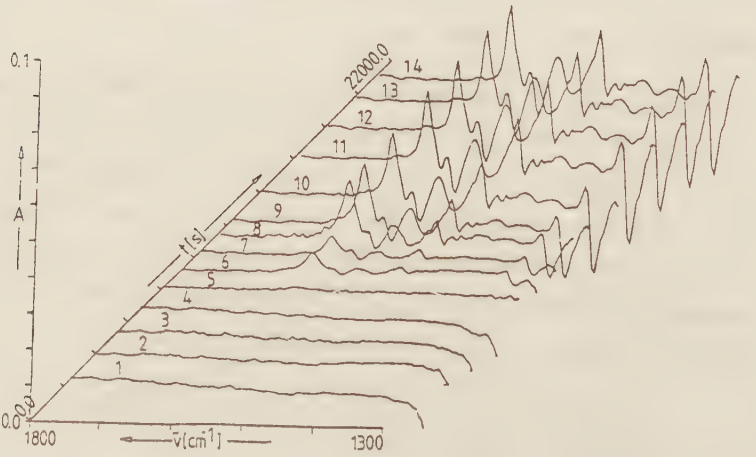


Abbildung 23b: Deformationsbereich

geschlossen, da die einzige Verbindung zwischen Katalysatorprobe und DPPH-Probe die Auflagefläche der beweglichen Probenhalterung in der Führung darstellt. Diese Verbindungsfläche ist

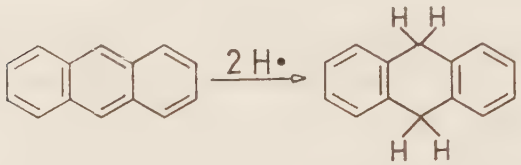
1) ca. 30 cm von der Detektorprobe entfernt, und ein schneller Transport über die Glasoberfläche über so große Distanzen ist sehr unwahrscheinlich, und
2) die Auflagefläche der Führung wird beim Zurückziehen der Katalysatorprobe in die Ausheizzone vergrößert, und gleichzeitig wird die Weglänge über das Glas verkürzt, d.h. die Reaktion müßte bei größerer Entfernung des Katalysators von der DPPH-Probe beschleunigt werden, es wird aber der gegenteilige Effekt beobachtet.

Ein weiterer Beweis, daß die Wasserstoffatome über die Gasphase und nicht über die Küvettenwände übertragen werden, wird in Kapitel 5.5 bei H/D-Austauschversuchen besprochen. Bei diesen Versuchen wird eine Teflonprobenhalterung statt der Quarzhalterung verwendet.

5.3.2.2 Untersuchungen mit Anthracen und Dekadeuteroanthracen

Zur Bestätigung der durch Einsatz eines Radikalfängers erhaltenen Ergebnisse soll eine weitere Substanzklasse verwendet werden, die das Abfangen von Wasserstoffatomen ermöglicht. Hierzu eignen sich kondensierte aromatische Systeme, die aufgrund ihres aromatischen Charakters eine im Laufe der Reaktion

entstehende radikalische Zwischenstufe gut stabilisieren können (Kapitel 4.3). Bei der Reaktion von Anthracen mit nascierendem Wasserstoff entsteht 9.10-Dihydro-anthracen /37/:



Anthracen 9.10-Dihydro-anthracen

Diese Reaktion sollte auch mit Wasserstoffatomen möglich sein. Deshalb wurden die im vorigen Kapitel beschriebenen Versuche mit gleicher Anordnung der Proben aber Anthracen als Indikator für Wasserstoffatome wiederholt. (Präparation der Proben experimenteller Teil).

Um einen Vergleich des Reaktionsprodukts mit spillover-Wasserstoff und des zu erwartenden Reaktionsprodukts zu ermöglichen, zeigt Abbildung 24 die Spektren von Anthracen und 9.10-Dihydroanthracen in gleichen molaren Verhältnissen, vermessen in KBr. Zusätzlich ist das Differenzspektrum der beiden Substanzen mit dem Spektrum von Anthracen als Referenz abgebildet. Man erkennt, daß Ausgangs- und Endprodukt IR-spektroskopisch gut zu unterscheiden sind.

Problematisch bei der Umsetzung des Anthracens mit spillover-Wasserstoff ist das Absublimieren des Reaktionsprodukts. Abbildung 25 zeigt eine Auswahl von Differenzspektren (Referenz: ein Spektrum der Probe vor Wasserstoffzugabe) als Beispiel für den

Abbildung 24: Anthracen und 9.10-Dihydro-anthracen in KBr
(jeweils Mischungsverhältnis in KBr 1:100,
gleiche molare Verhältnisse der beiden Substanzen)

Spektrum Nr.1: Anthracen
Referenz: Spektrum der Küvette ohne Probe

Spektrum Nr.2: 9.10-Dihydro-anthracen
Referenz: Spektrum der Küvette ohne Probe

Spektrum Nr.3: Differenzspektrum
Spektrum Nr.2 mit Spektrum Nr.1 als
Referenz

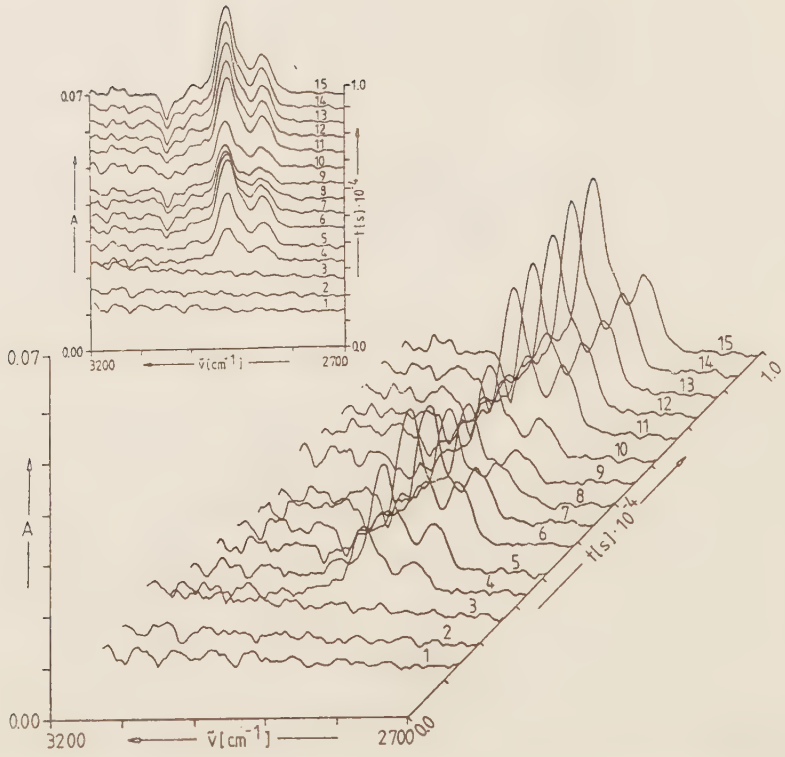


Abbildung 25: Reaktion von Anthracen mit spillover-Wasserstoff
Anordnung der Pd/SiO_2-Katalysatorringprobe in der beweglichen Probenhalterung
Referenz: ein Spektrum der Probe vor Wasserstoffzugabe
T_M = 353 K
Wasserstoffzugabe nach 2556 s (ab Spektrum Nr. 3)
Nr. 1 und 2: Messung im He-Gasstrom
Nr. 3 - 6: H_2/He-Gasstrom bei Anordnung des Katalysators neben der Anthracenprobe
Nr. 7 - 9: H_2/He-Gasstrom bei Anordnung des Katalysators in der Ausheizzone (großer Abstand zur Anthracenprobe)
Nr.10 - 15: wie Nr. 3-6

Verlauf eines solchen Versuchs. Zu Beginn der Wasserstoffzugabe war der Katalysator neben der anthracenhaltigen Probe angeordnet (Spektrum 3-6), wurde dann in die Ausheizzone (Spektum 7-9) und anschließend wieder neben die Indikatorprobe (Spektrum 10-15) geschoben. In der dreidimensionalen Darstellung ist deutlich die Extinktionszunahme der C-H Valenzschwingung zu erkennen (Spektrum 3-6). Beim Zurückziehen des Katalysators wird das Absublimieren des Reaktionsprodukts deutlich (Spektrum 7-9), und bei erneuter Anordnung des Katalysators neben der Detektorprobe ist wiederum die Extinktionszunahme der C-H Valenzbande zu beobachten (Spektrum 10-15). D.h. bei Anordnung des Katalysators neben der anthracenhaltigen Probe ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung des 9.10-Dihydro-anthracens größer als die Sublimationsgeschwindigkeit, während beim Zurückziehen des Katalysators in die Ausheizzone die Umsetzung des Anthracens verlangsamt wird oder aufhört und nur noch das Absublimieren zu beobachten ist. Die zweidimensionale Darstellung läßt die Änderung der Aryl-H Valenzbande deutlich erkennen.

Abbildung 26a,b zeigt die integrale Extinktion der Spektren des obigen Versuchs in Abhängigkeit von der Zeit. Die Auswertung der C-H Valenzbande zeigt deutlich die Reaktion des Anthracens in Gegenwart des Katalysators und das Absublimieren des Reaktionsprodukts bei größerer Entfernung des Katalysators von der Anthracen-Probe. Die integrale Extinktion der Aryl-H Valenzbande des Edukts nimmt bei Zugabe von Wasserstoff in Gegenwart des Katalysators ab, bleibt konstant, wenn sich die Pd/SiO_2-Probe in der Ausheizzone befindet und zeigt den

Abbildung 26a+b: Integrale Extinktion verschiedener Banden bei der Reaktion von Anthracen mit spillover-Wasserstoff (Auswertung der Spektren der Abbildung 25)
1.Phase: Messung der Vorperiode im He-Gasstrom
2.Phase: Wasserstoffzugabe bei Anordnung des Katalysators neben der Anthracenprobe (Stellung 1)
3.Phase: im H_2/He-Gasstrom bei Anordnung des Katalysators in der Ausheizzone (Stellung 2)
4.Phase: wie 1.Phase

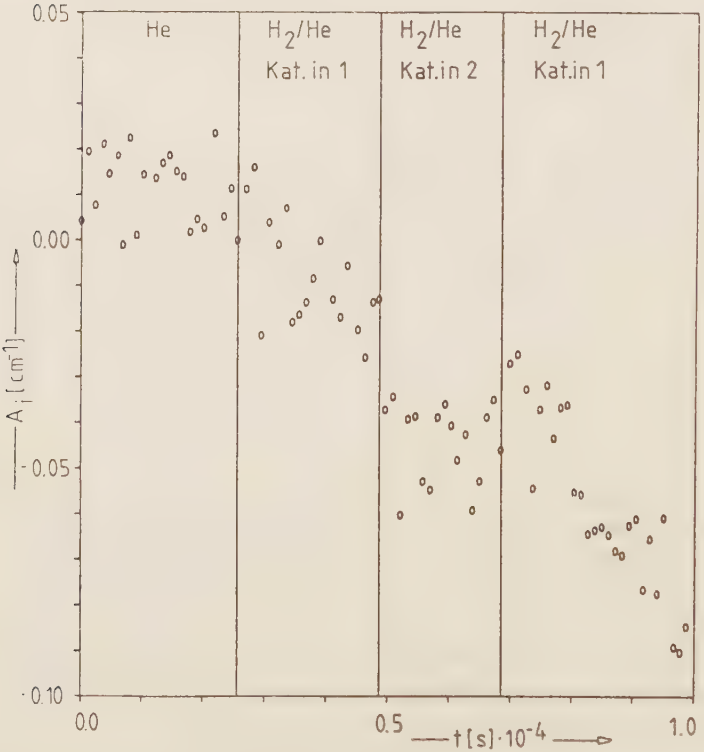


Abbildung 26a: Verlauf der integralen Extinktion der abnehmenden Aryl-H Valenzbande bei 3048 cm^{-1}
Int.-grenzen: 3066.8 cm^{-1} - 3032.1 cm^{-1}

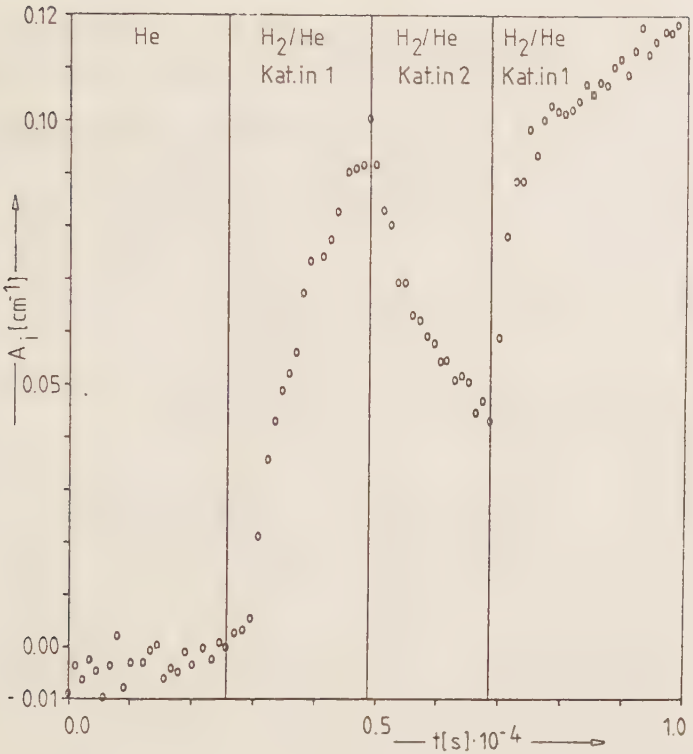


Abbildung 26b: Verlauf der integralen Extinktion der C-H Valenzbanden mit Absorptionsmaxima bei 2955 cm^{-1} und 2860 cm^{-1}
Int.-grenzen: 2974.2 cm^{-1} - 2831.5 cm^{-1}

erneuten Beginn der Reaktion bei Anordnung des Katalysators neben der Indikatorprobe.

Die starke Streuung der Meßwerte bei der Auswertung der Aryl-H Bande hat die gleichen Ursachen wie bei der Auswertung der N-H Valenzbande des DPPHN (Kapitel 5.3.2.1). D.h. die Streuung der

Meßwerte ist auf die geringe Intensität der Aryl-H Bande, sowie deren Überlagerung mit den Wasserdampfabsorptionsbanden zurückzuführen. Zudem ist für diesen Wellenzahlbereich aufgrund der Intensitätsverluste durch Streuung an der Probe und der Charakteristik des Strahlers das Signal-zu-Rausch Verhältnis schlecht. Daher wurde ein analoger Versuch unter Verwendung von Dekadeuteroanthracen durchgeführt. Abbildung 27 zeigt eine Auswahl von Differenzspektren eines solchen Versuchs.

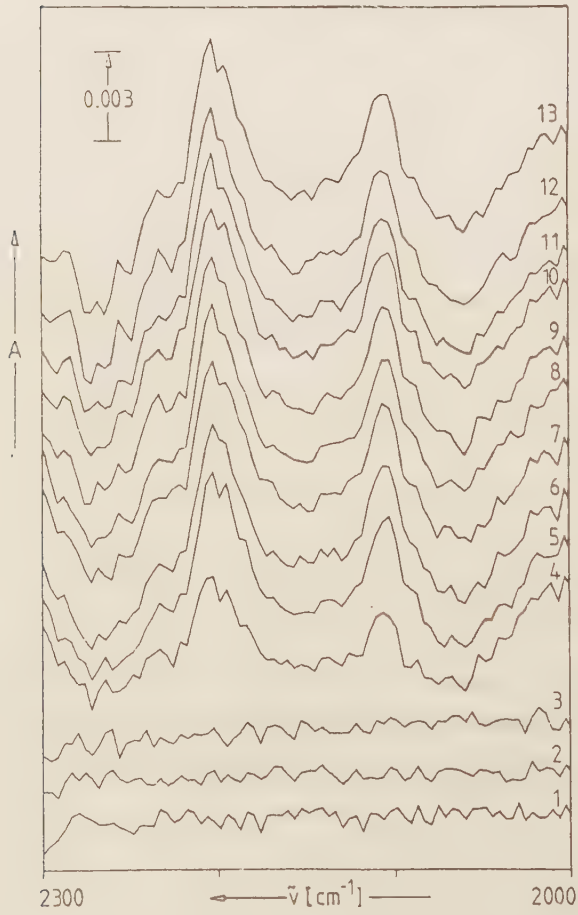


Abbildung 27:
Reaktion von Dekadeuteroanthracen mit spillover Deuterium bei Anordnung des Pd/SiO_2-Katalysators neben der Detektorprobe
T_M = 353 K
Nr. 1- 3: Messung im He-Gasstrom
Nr. 4 -13: D_2-Zugabe (insgesamt 5000 s)
Referenz: ein Spektrum der Probe vor D_2-Zugabe

In Abbildung 28a-c ist der Verlauf der integralen Extinktion verschiedener Banden dargestellt.

Abbildung 28a,b,c: Extinktion verschiedener Banden bei der Reaktion von Dekadeuteroanthracen mit spillover-Deuterium bei Anordnung der Pd/SiO_2-Katalysatorringprobe in der beweglichen Probenhalterung

T_M = 353 K

1.Phase: Messung der Vorperiode im He-Gasstrom

2.Phase: D_2-Zugabe bei Anordnung des Katalysators neben der Detektorprobe (Stellung 1)

3.Phase: im D_2/He-Gasstrom bei Anordnung des Katalysators in der Ausheizzone (Stellung 2

4. 5. 6. Phase: wie Phase 2. 3. 2.

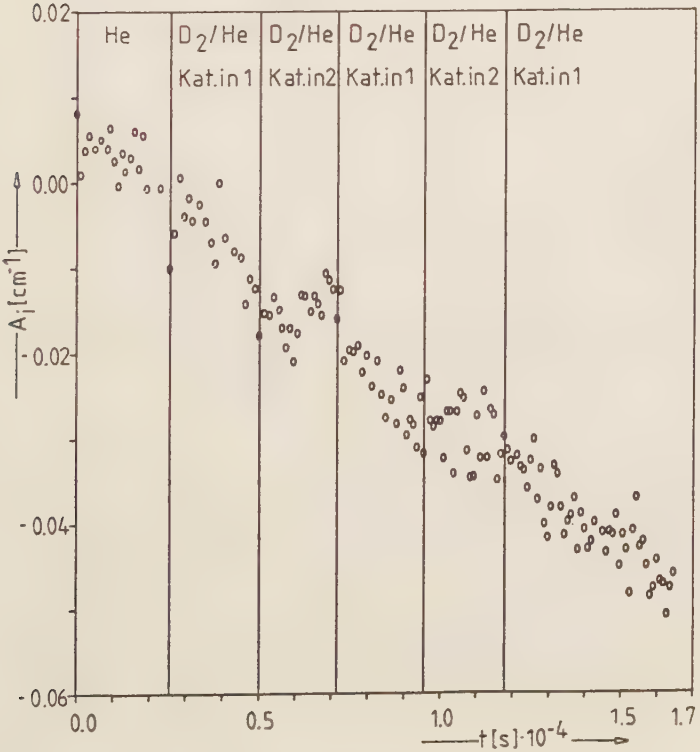


Abbildung 28a: Abnahme der Aryl-D Valenzbande bei 2264 cm^{-1}
Int.-grenzen: 2283.7 cm^{-1} - 2256.7 cm^{-1}
Basislinie : 2291.4 cm^{-1} - 2252.9 cm^{-1}

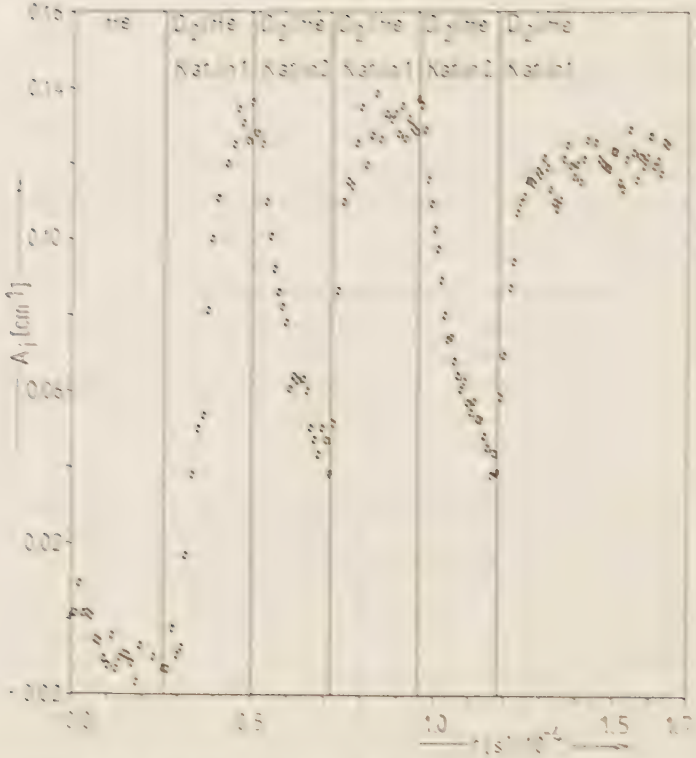


Abbildung 38: Zunahme der C-D Valenzbande bei 2225 cm^{-1}
Int-grenzen: 2225.9 cm^{-1} - 2156.4 cm^{-1}
Basislinie : 2225.9 cm^{-1} - 2060.0 cm^{-1}

Auch in diesem Versuch ist wieder deutlich die Reaktion mit Deuteriumatomen bei kleinem Abstand zwischen Indikator- und Katalysatorprobe und die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei Vergrößerung des Abstandes zu der Pd SiO_2-Probe zu erkennen.

Zusätzlich zur Reaktion des Dekadeuteroanthracens mit Deuteriumatomen ist die H/D-Austauschreaktion der Oberflächen-

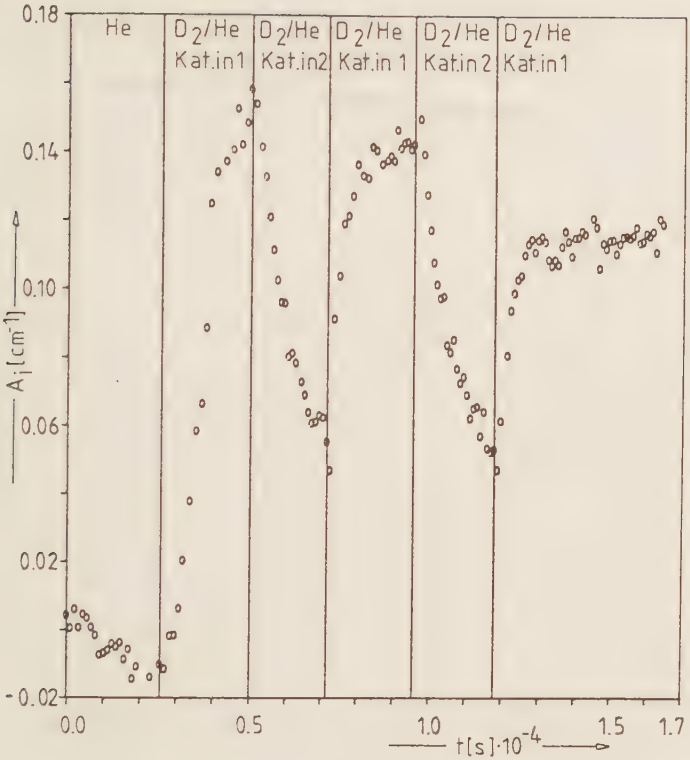


Abbildung 28c: Zunahme der C-D Valenzbande bei 2106 cm^{-1}
Int.-grenzen: 2129.4 cm^{-1} - 2090.8 cm^{-1}
Basislinie : 2225.9 cm^{-1} - 2060.0 cm^{-1}

hydroxylgruppen des Aerosils zu beobachten. Abbildung 28d zeigt die Auswertung der integralen Extinktion der OD-Bande in Abhängigkeit von der Zeit. Der H/D-Austausch ist schon während der ersten Reaktionsphase, bei der die Katalysatorringprobe neben der Dekadeuteroanthracenprobe angeordnet war, abgeschlossen, so daß eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit

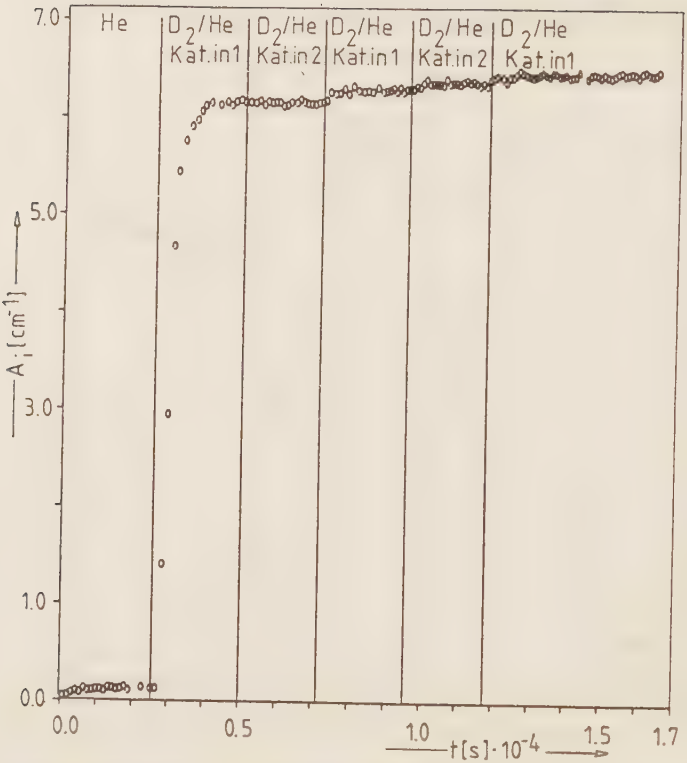


Abbildung 28d: Zunahme der OD-Valenzbande
Int.-grenzen: 2824.0 cm^{-1} - 2442.0 cm^{-1}

der Austauschreaktion und ein erneuter Reaktionsbeginn je nach Stand der Katalysatorprobe nicht zu beobachten ist.

Abbildung 29 zeigt ein Spektrum der mit Dekadeuteroanthracen imprägnierten Aerosilprobe vor Deuteriumzugabe und nach Beendigung der Reaktion. Der H/D-Austausch der Oberflächenhydroxylgruppen ist gut zu erkennen. Die Reaktion des Dekadeutero-

Abbildung 29: Aerosil imprägniert mit Dekadeuteroanthracen vor (1) und nach (2) Deuteriumzugabe in Gegenwart eines Pd/SiO_2-Katalysators
Referenz: Spektrum der Küvette ohne Probe

anthracens ist nur in den Differenzspektren (Abbildung 27) gut zu erkennen.

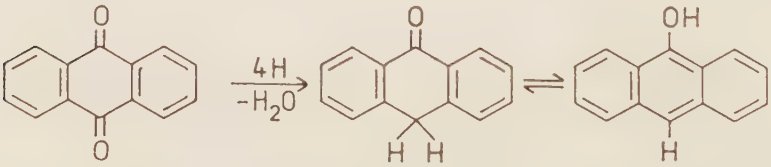
Zusammenfassend ist zu sagen, daß ebenso wie bei den Versuchen

mit 1.1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl als Indikatorsubstanz auch bei Verwendung von Anthracen bzw. Dekadeuteroanthracen bewiesen wird, daß ausgehend von einer Pd/Aerosil-Katalysatorprobe Wasserstoffatome über die Gasphase transportiert werden und auf der Indikatorprobe reagieren.

5.3.2.3 Untersuchungen mit Anthrachinon

Zur weiteren Absicherung der Ergebnisse sollen noch Versuche unter Verwendung von Anthrachinon als Indikator für Wasserstoffatome besprochen werden.

Anthrachinon reagiert mit nascierendem Wasserstoff zu Anthron bzw. der tautomeren Form Anthrol /37/:



Anthrachinon Anthron (89%) Anthrol (11%)

Diese Reaktion sollte auch mit spillover-Wasserstoff möglich sein.

In Analogie zu den in den vorigen beiden Kapiteln besprochenen Versuchen wurde auch bei diesen Messungen die Reaktion des Anthrachinons in Abhängigkeit von der Anordnung des Pd/SiO_2-Katalysators gemessen. Abbildung 30, Spektrum 3-9, zeigt die Reaktion des Anthrachinons mit spillover-Wasserstoff (Spektrum

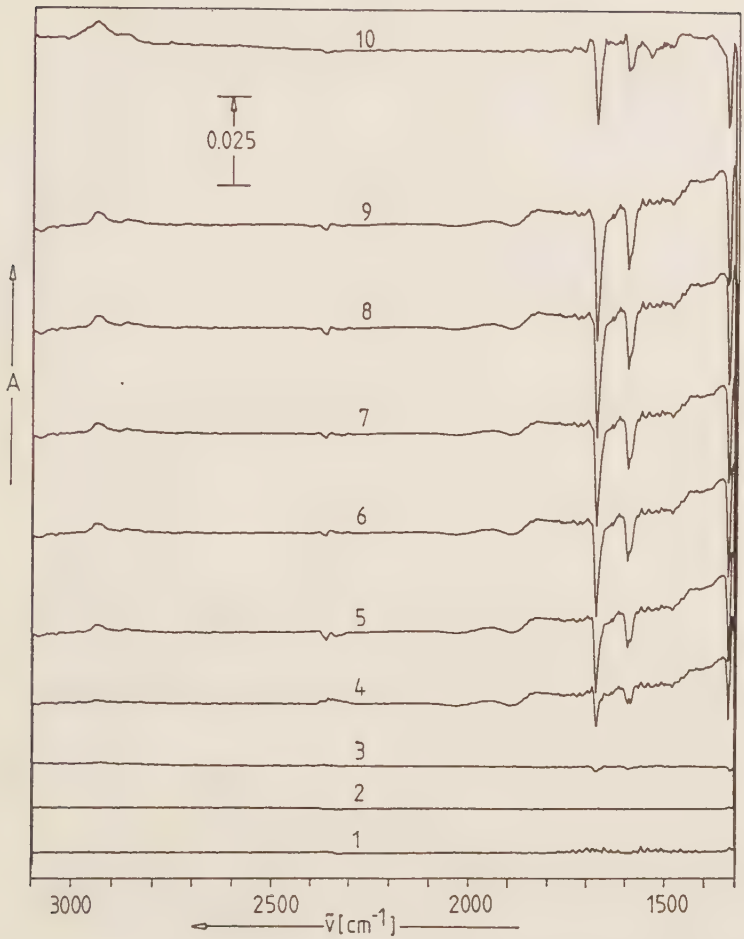


Abbildung 30: Reaktion von Anthrachinon mit spillover-Wasserstoff bei Anordnung des Pd/SiO_2-Katalysators in der beweglichen Probenhalterung

T_M = 373 K

Referenz: ein Spektrum der Probe vor Beginn der Wasserstoffzugabe

Spektrum 1 - 2: Vorperiode im He-Gasstrom

Spektrum 3 - 9: H_2-Zugabe

Spektrum 10 : Differenzspektrum zwischen Edukt und Produkt bei Erzeugung der Wasserstoffatome durch HF-Entladung

1 und 2 Vorperiode in Helium). Spektrum 10 dieser Abbildung zeigt ein Differenzspektrum zwischen Edukt und Reaktionsprodukt, das bei einer Reaktion mit Wasserstoffatomen, erzeugt durch HF-Entladung in Wasserstoffatmosphäre, erhalten wurde (Kapitel 5.4). Wie aus einem Vergleich der Spektren leicht zu erkennen ist, bildet sich bei der Reaktion mit spillover-Wasserstoff das gleiche Reaktionsprodukt wie bei der Reaktion mit durch HF-Entladung erzeugten Wasserstoffatomen.

Abbildung 31 zeigt die Auswertung der integralen Extinktion der zunehmenden C-H Valenzbanden (2943 cm^{-1}, Schulter 2866 cm^{-1}). Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Position des Katalysators ist deutlich zu erkennen.

Bei der Auswertung der abnehmenden Banden (z.B. Carbonylbande bei 1674 cm^{-1}) ist die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei großer Entfernung des Katalysators nicht so deutlich zu erkennen, was wahrscheinlich auf die Einstellung des Tautomerengleichgewichts zurückzuführen ist.

Zusammengefaßt kann gesagt werden, daß durch Einsatz verschiedener Substanzen zum Nachweis von Wasserstoffatomen Aussagen zur Natur und zum Transport des spillover-Wasserstoffs gemacht werden können. Es handelt sich offensichtlich um Wasserstoffatome, die ausgehend von der Katalysatorprobe über die Gasphase transportiert werden.

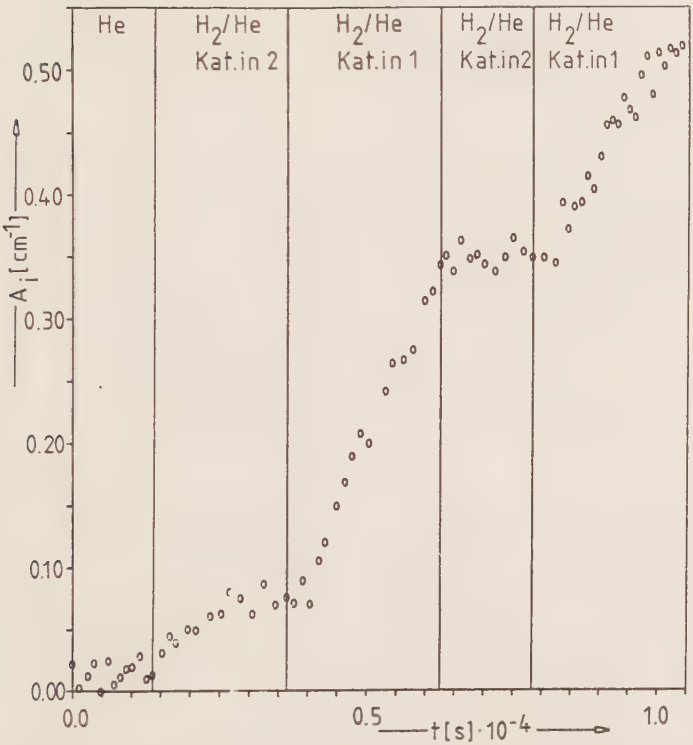


Abbildung 31: Integrale Extinktion der C-H Valenzbanden bei der Reaktion von Anthrachinon mit spillover-Wasserstoff bei Anordnung des Pd/SiO_2-Katalysators in der beweglichen Probenhalterung
Int.-grenzen: 3016.7 cm^{-1} - 2796.8 cm^{-1}
T_M = 373 K

5.4 Reaktion von DPPH, Anthracen, Dekadeuteroanthracen und Anthrachinon mit Wasserstoffatomen, erzeugt durch HF-Entladung

In Ergänzung zu den Aussagen der vorigen Kapitel, daß Wasserstoffatome aus der Gasphase mit den Indikatorsubstanzen reagieren, soll in unabhängigen Blindversuchen für alle benutzten Substanzen gezeigt werden, daß eine Reaktion von Wasserstoffradikalen aus der Gasphase mit den festen Indikatorsubstanzen tatsächlich möglich ist. Gleichzeitig soll gezeigt werden, daß keine der verwendeten Substanzen mit molekularem Wasserstoff reagiert.

Wie im experimentellen Teil genauer beschrieben, wurde bei Raumtemperatur und einem Wasserstoffdruck von $1.3 \cdot 10^3$ Pa in der Ausheizzone der Küvette eine HF-Entladung angelegt und jeweils nach der Entladung ein Spektrum der untersuchten Substanz registriert. Die Auswertung der integralen Extinktion erfolgte jeweils in Analogie zu dem entsprechenden Katalysatorversuch. In der folgenden Tabelle 5-4 sind die jeweils zu vergleichenden Abbildungen der Spektren und deren Auswertung zusammengestellt.

Tabelle 5-4 Zusammenstellung der zu vergleichenden Versuche mit Katalysator und mit HF-Entladung

Indikatorsubstanz	HF-Entladung		Katalysatorvers.+KBr-Spek.	
	Spektren Abb. Nr	Auswertung Abb. Nr	Spektren Abb. Nr	Auswertung Abb. Nr
DPPH	32	33	17,18 19,23	20,21,22
Anthracen	34	35	24,25	26
Dekadeuteroanthracen	36	37	27	28
Anthrachinon	38	39	30	31

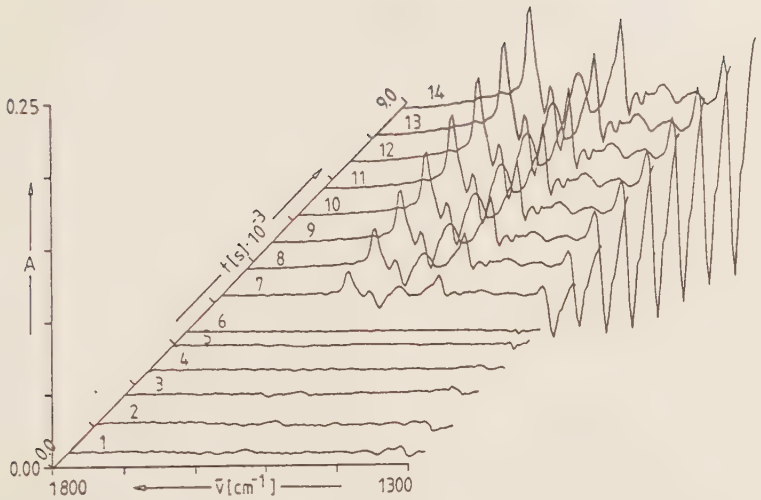


Abbildung 32: Reaktion von DPPH bei Anlegen einer HF-Spannung in Wasserstoffatmosphäre (jeweils 1 min)
T_M = Raumtemperatur
Referenz: ein Spektrum der Probe vor der Entladung
Spektrum 1-2: Spektren der Probe im Vakuum
Spektrum 3-6: Spektren der Probe vor der Entladung in H_2-Atmosphäre
Spektrum 7-14: Spektren der Probe jeweils nach Anlegen einer HF-Entladung von 1 min

Abbildung 33a,b: Auswertung der Spektren aus Abbildung 32
Reaktion des DPPH bei Anlegen einer HF-Entladung in Wasserstoffatmosphäre
1.Phase: Vakuum
2.Phase: H_2-Atmosphäre ohne Entladung
3.Phase: HF-Entladung in H_2-Atmosphäre (jeweils 1 min)

Auswertung am Beispiel einer abnehmenden und einer zunehmenden Bande; die Auswertung der übrigen Banden entspricht ebenso den bereits besprochenen Katalysatorversuchen

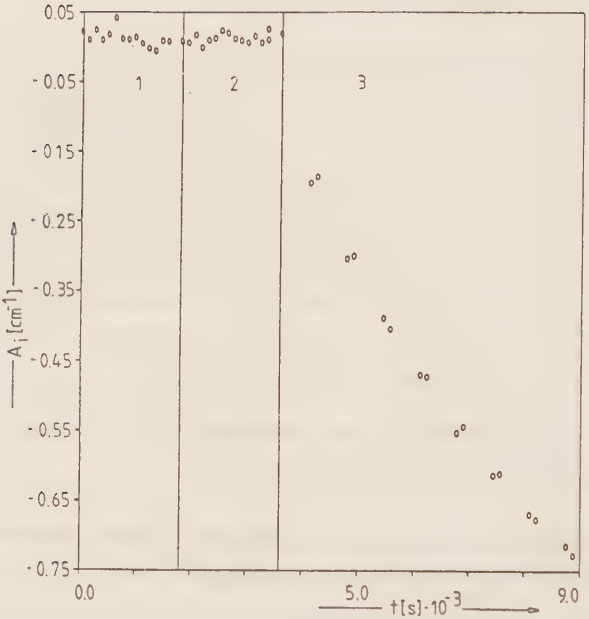


Abbildung 33a: Integration der abnehmenden Bande bei 1578 cm^{-1}
Int.-grenzen: 1589.3 cm^{-1} - 1550.8 cm^{-1}

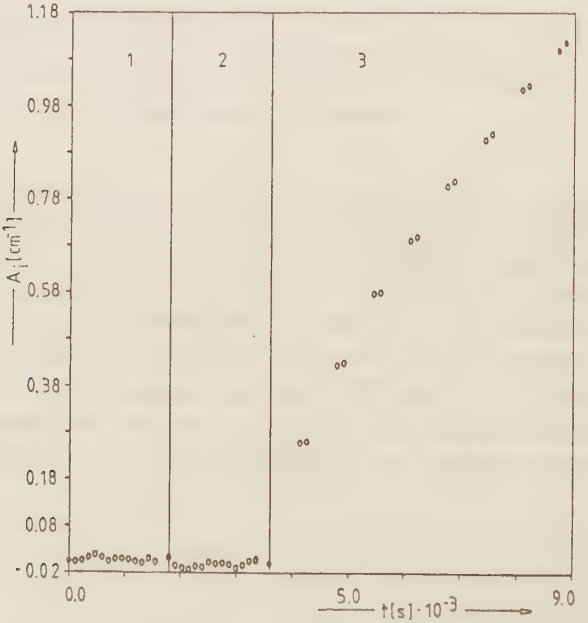


Abbildung 33b: Integration der zunehmenden Bande bei 1493 cm^{-1}
Int.-grenzen: 1523.8 cm^{-1} - 1481.3 cm^{-1}

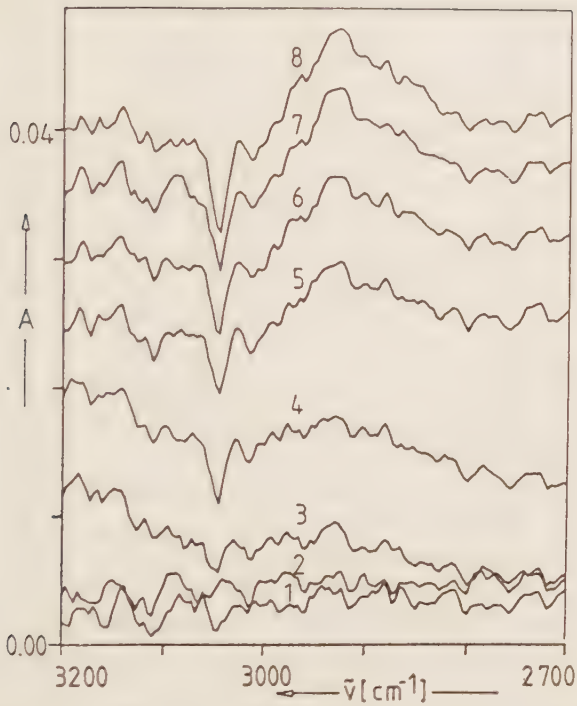


Abbildung 34: Reaktion von Anthracen bei Anlegen einer HF-Entladung in Wasserstoffatmosphäre

T_M = Raumtemperatur

Referenz: ein Spektrum der Probe vor der Entladung

Spektrum 1-2: in H_2-Atmosphäre vor der Entladung

Spektrum 3-8: HF-Entladung in H_2-Atmosphäre (jeweils 1 min)

Abbildung 35a,b: Auswertung der Spektren der Abbildung 34; integrale Extinktion verschiedener Banden bei der Reaktion von Anthracen mit Wasserstoffatomen, erzeugt durch HF-Entladung

1.Phase: H_2-Atmosphäre ohne Entladung

2.Phase: HF-Entladung in H_2-Atmosphäre

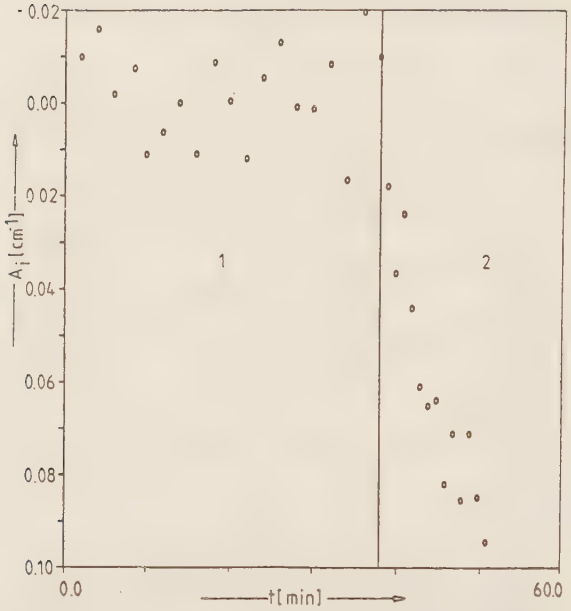


Abbildung 35a : Integrale Extinktion der abnehmenden Aryl-H-Bande bei 3048 cm^{-1} Int.-grenzen: 3066.8 cm^{-1}-3032.1 cm^{-1}

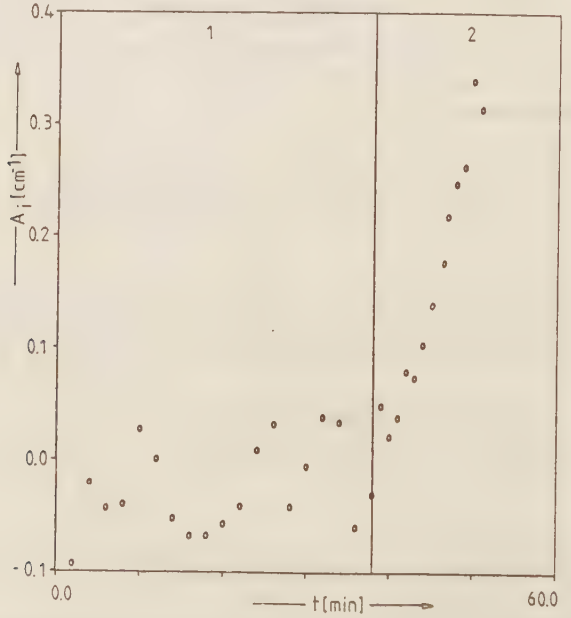


Abbildung 35b: Integrale Extinktion der C-H Valenzbanden bei 2955 cm^{-1} und 2860 cm^{-1} Int.-grenzen: 2974.2 cm^{-1}-2831.5 cm^{-1}

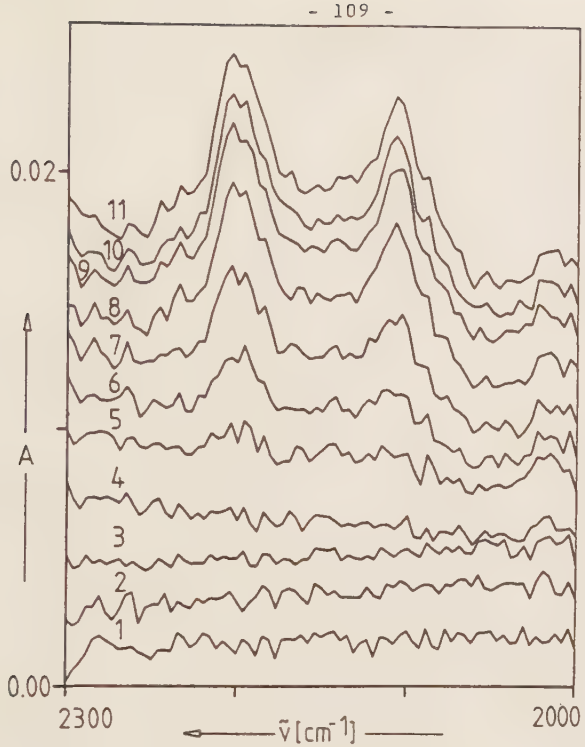


Abbildung 36: Reaktion von Dekadeuteroanthracen mit Deuteriumatomen, erzeugt durch HF-Entladung in D_2-Atmosphäre
T_M = Raumtemperatur
Spektrum 1-4: D_2-Atmosphäre ohne Entladung
Spektrum 5-11: HF-Entladung in D_2-Atmosphäre (jeweils 1 min)

Abbildung 37a,b: Auswertung der Spektren der Abbildung 36 integrale Extinktion verschiedener Banden bei der Reaktion von Dekadeuteroanthracen mit Deuteriumatomen, erzeugt durch HF-Entladung
1.Phase: D_2-Atmosphäre ohne Entladung
2.Phase: HF-Entladung in D_2-Atmosphäre (jeweils 1 min)

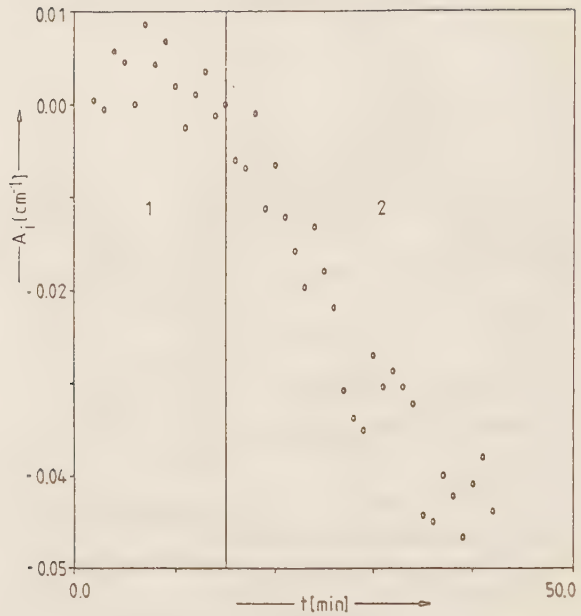


Abbildung 37a: Abnahme der Aryl-D Valenzbande bei 2264 cm^{-1}
Int.-grenzen: 2283.7 cm^{-1}-2256.7 cm^{-1}

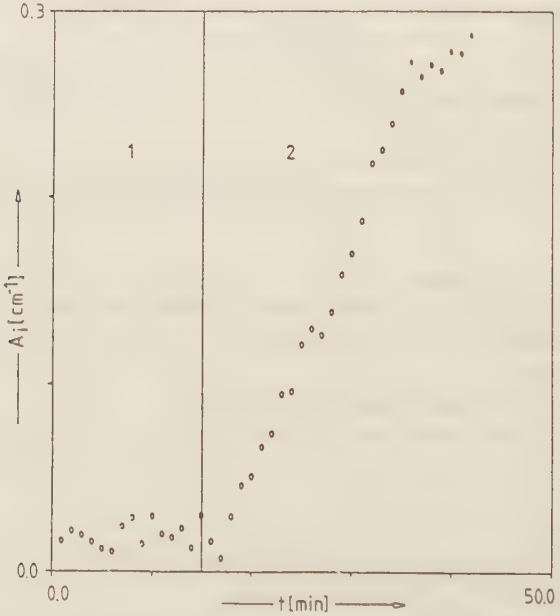


Abbildung 37b: Zunahme der C-D Valenzbande bei 2203 cm^{-1}
Int.-grenzen: 2225.9 cm^{-1} - 2156.4 cm^{-1}

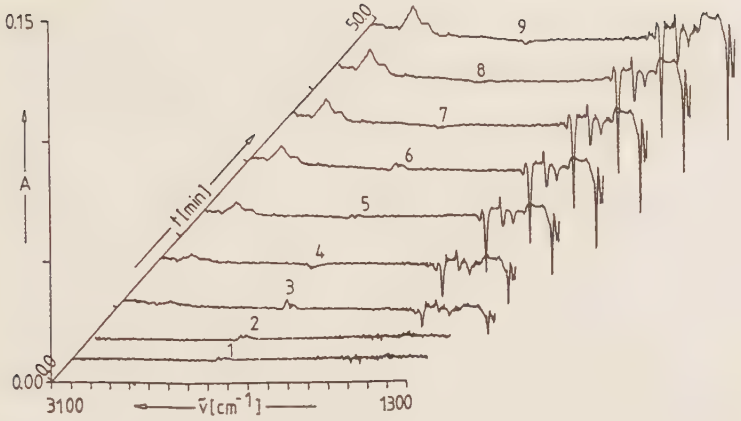


Abbildung 38: Reaktion von Anthrachinon bei Anlegen einer HF-Entladung in H_2-Atmosphäre T_M = Raumtemperatur
Spektrum 1-2: H_2-Atmosphäre ohne HF-Entladung
Spektrum 3-9: HF-Entladung in H_2-Atmosphäre

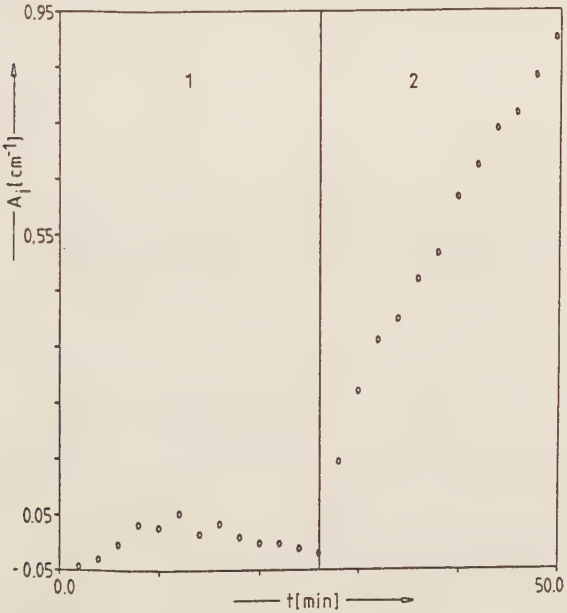


Abbildung 39: Integrale Extinktion der C-H Valenzbande bei der Reaktion von Anthrachinon mit Wasserstoffatomen, erzeugt durch HF-Entladung
Int.-grenzen: 3016.7 cm^{-1} - 2796.8 cm^{-1}

Diese Blindversuche zeigen:

1) Die jeweilige Indikatorsubstanz reagiert nicht mit molekularem Wasserstoff, sondern nur mit Wasserstoffatomen.
2) Die Wasserstoffatome können in der Gasphase erzeugt werden und, ohne vorher zu rekombinieren, mit der Indikatorsubstanz reagieren.
3) Die verschiedenen Indikatorsubstanzen bilden bei der Reaktion mit Wasserstoffatomen, erzeugt durch HF-Entladung, jeweils das gleiche Reaktionsprodukt wie mit spillover-Wasserstoff.

D.h., diese Versuche bestätigen nochmals, daß von einer Pd haltigen Aerosilprobe Wasserstoffatome in die Gasphase abgegeben werden und mit der jeweiligen Indikatorsubstanz reagieren.

5.5 H/D-Austauschreaktionen an Aerosil-Katalysatoren

5.5.1 Reaktion der Oberflächenhydroxylgruppen des Aerosils mit Wasserstoffatomen, erzeugt auf einer benachbarten Aerosil-Katalysatorprobe

Nachdem in den vorigen Kapiteln gezeigt wurde, daß spillover-Wasserstoff in Form von Wasserstoffatomen über die Gasphase übertragen wird, soll im folgenden der H/D-Austausch der Oberflächenhydroxylgruppen des Aerosils untersucht werden. Die Untersuchung des Wasserstoff-spillover-Effekts anhand der Kinetik der H/D-Austauschreaktion der Oberflächenhydroxylgruppen des Aerosils hat gegenüber der beschriebenen Methode

der Umsetzung von Wasserstoffatomen mit verschiedenen Indikatorsubstanzen den Vorteil, daß ein größeres Temperaturintervall für die Versuche zur Verfügung steht. Ein Nachteil besteht darin, daß eine H/D-Austauschreaktion nicht nur durch Wasserstoffatome, sondern auch durch geringe Wasser- oder Sauerstoffverunreinigungen des He/H_2- bzw. He/D_2-Gasstroms hervorgerufen werden kann. Falls mehrere Proben in der Meßzelle vorhanden sind, könnte auch eine Equilibrierung des physisorbierten Wassers zwischen den Proben stattfinden.

Die Tatsache, daß auf reinen Aerosilproben unter den gegebenen Meßbedingungen kein H/D-Austausch der Oberflächenhydroxylgruppen zu beobachten ist (Abbildung 14) zeigt, daß in den verwendeten Gasen keine Wasserverunreinigungen vorhanden sind, denn reines Aerosil tauscht mit Wasser ebenso aus wie edelmetallhaltiges Aerosil /15,98/. Sauerstoffverunreinigungen und die Equilibrierung physisorbierten Wassers zwischen verschiedenen Proben sind schwieriger auszuschließen. Diese Problematik soll bei den jeweiligen Versuchen diskutiert werden.

Abbildung 40a zeigt den Verlauf der H/D-Austauschreaktion auf einer reinen Aerosilprobe bei Anordnung einer platinhaltigen Aerosilprobe in der gleichen Probenhalterung in Probenkammer 1 (Abbildung 1). (Probenvorbereitung und Einstellung der Hydroxylgruppenbelegung experimenteller Teil). Auch bei der H/D-Austauschreaktion durch Übertragung von Wasserstoffatomen über die Gasphase ergeben sich die gleichen Aussagen wie bei der Beobachtung der Austauschreaktion auf einer Pd-haltigen Probe (z.B. Abbildung 16a-d), d.h. die Reaktion verläuft bei höherem

Abbildung 40a,b: H/D-Austauschreaktion einer zu Beginn der Reaktion deuteroxylierten Aerosilprobe bei Anordnung eines Pt/SiO_2-Katalysators in der benachbarten Kammer der gleichen Probenhalterung

T_M = 348 K T_A [K] : Nr.1 577 / Nr.2 673 / Nr.3 753

Referenzspektrum zur Auswertung: hydroxylierte Probe

Int.-grenzen: 2824 cm^{-1} - 2442 cm^{-1}

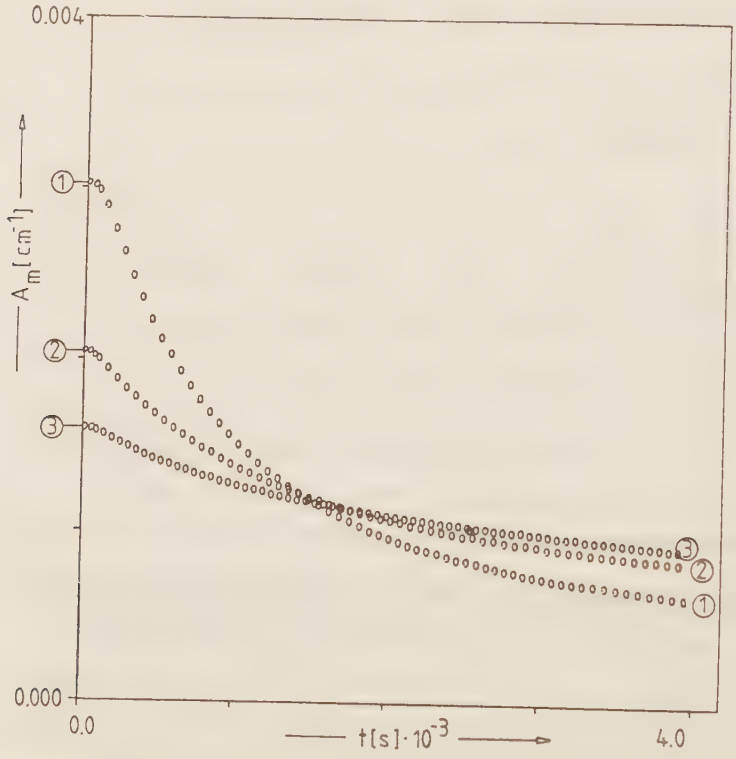


Abbildung 40a: Integrale Extinktion bezogen auf eine formale Monoschicht in Abhängigkeit von der Zeit der Wasserstoffzugabe

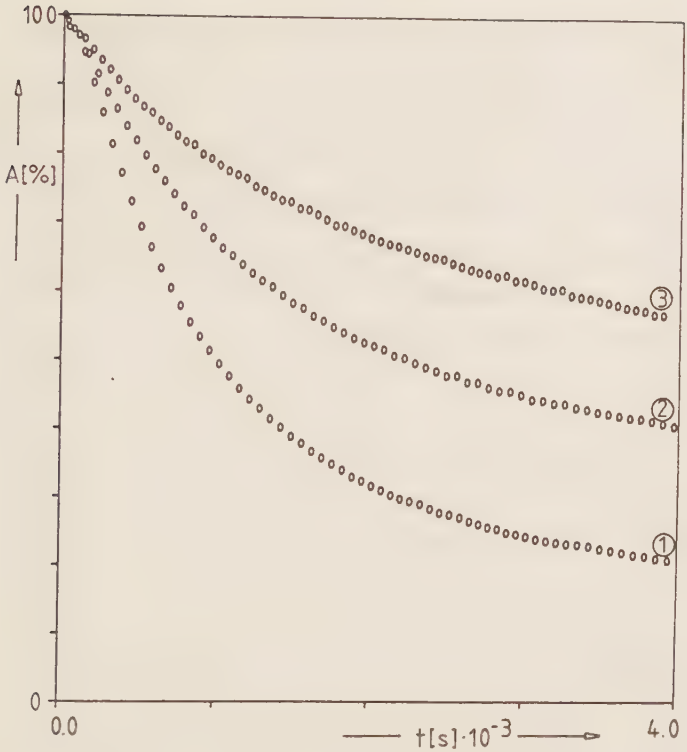


Abbildung 40b: Wie Abbildung 40a aber Extinktion relativ zur Extinktion des ersten Meßpunkts

Bedeckungsgrad mit Oberflächenhydroxylgruppen schneller und bis zu geringeren Restkonzentrationen langsam austauschender Gruppen. Dieser Effekt ist in Abbildung 40b deutlicher zu erkennen, in der die Extinktion relativ zur Extinktion des ersten Meßpunkts aufgetragen ist.

Um trotz extremer Reinigung der Gase eventuelle Effekte von Sauerstoffverunreinigungen oder der Equilibierung von Wasser

zwischen den Proben auszuschließen, wurde die H/D-Austauschreaktion mit Wasser auf einer zuvor deuteroxylierten Probe mit einer geringen Deuteroxylgruppenbelegung untersucht. Abbildung 41 zeigt, daß selbst Proben mit geringer Deuteroxylgruppenbelegung schnell und insbesondere vollständig austauschen, während bei der katalysierten Reaktion mit Wasserstoff nur ein geringer langsamer Austausch stattfindet und eine Restkonzentration sehr langsam austauschender OD-Gruppen verbleibt.

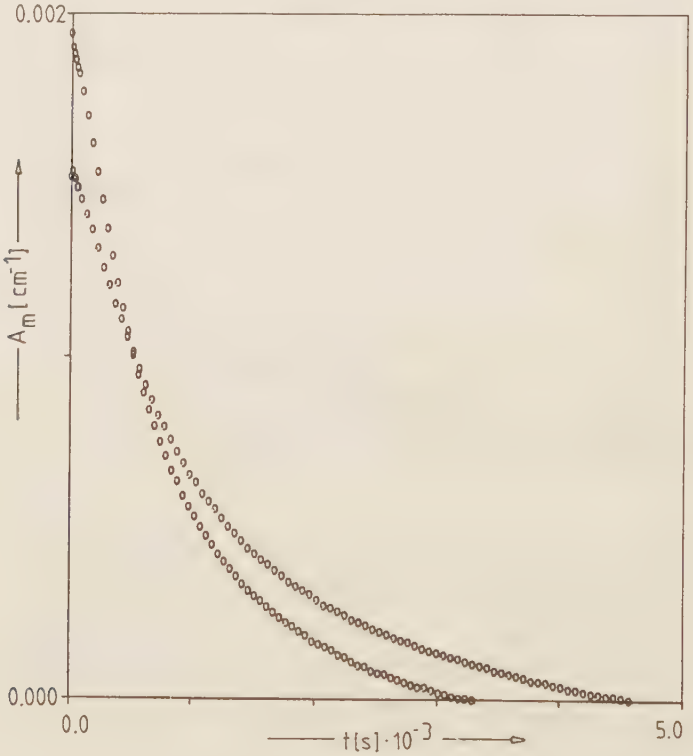


Abbildung 41: H/D-Austauschreaktion einer zu Beginn der Reaktion deuteroxylierten Aerosilprobe mit H_2O
T_M = 348 K
Referenzspektrum zur Auswertung: hydroxylierte Probe
Int.-grenzen : 2824 cm^{-1} - 2442 cm^{-1}

Aus den beobachteten Unterschieden zwischen den beiden Austauschreaktionen folgt, daß der beobachtete Austausch mit Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators (Abbildung 40a,b) also offensichtlich nicht auf die Bildung von Wasser aus Sauerstoffverunreinigungen des He/H_2-Gasgemisches zurückzuführen ist.

Die Möglichkeit des Austausches physisorbierten Wassers zwischen der reinen Aerosilprobe und der benachbarten Pt-haltigen Probe wurde in Ergänzung zu den obigen Beobachtungen noch durch folgenden Versuch ausgeschlossen:
Statt der Katalysatorprobe wurde ein Pt-Draht unter die Aerosilprobe in die Meßküvette gelegt. Aus Abbildung 42 ist zu erkennen, daß der H/D-Austausch, vermutlich infolge der geringeren katalytisch wirksamen Oberfläche des Pt-Drahts im Vergleich zu der Katalysatorprobe, zwar langsamer verläuft, daß aber die gleichen Effekte wie bei der Katalyse durch die Pt-haltige Aerosilprobe zu beobachten sind. Die Abhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit von der Belegung ist in Abbildung 42b deutlicher zu erkennen, die die Extinktion relativ zur Extinktion des ersten Meßpunkts zeigt.

Um einen eventuell möglichen Transport der Wasserstoffatome über die Küvettenwände oder die Quarzprobenhalterung /8,10,90/ auszuschließen, wurden die folgenden beiden Versuchsanordnungen benutzt:

1) Analoge Messungen, wie zu Abbildung 40 beschrieben, wurden mit einer Probenhalterung aus Teflon (maximale Arbeitstemperatur 530 K) statt der zuvor verwendeten Quarzhalterung

Abbildung 42a,b: H/D-Austauschreaktion einer zu Beginn der Reaktion deuteroxyliertèn Aerosilprobe bei Anordnung eines Pt-Drahtes unterhalb der Aerosilprobe
T_M = 348 K T_A [K] : Nr.1 663 / Nr.2 713 / Nr.3 743

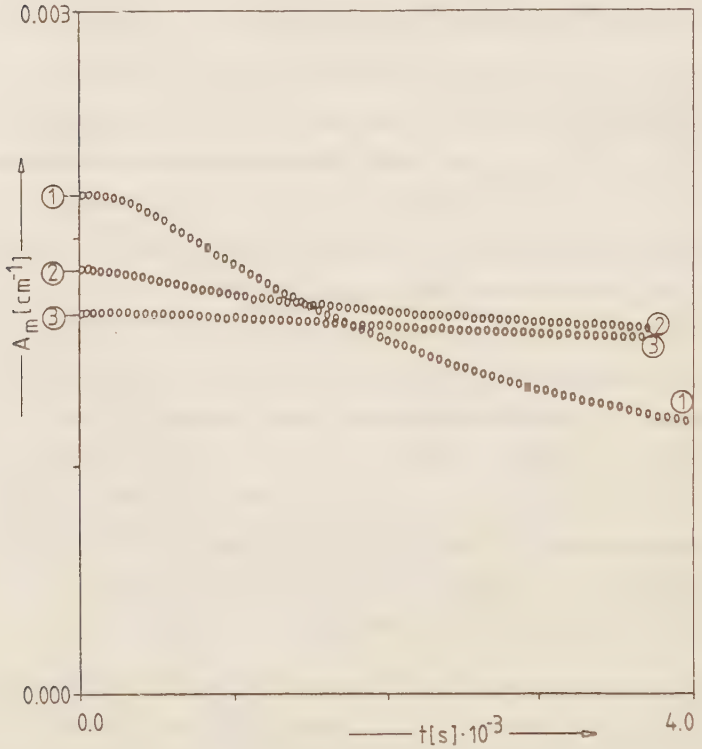


Abbildung 42a: integrale Extinktion bezogen auf eine formale Monoschicht in Abhängigkeit von der Zeit der H_2-Zugabe

durchgeführt. Würde ein Transport der Wasserstoffatome über die Quarzprobenhalterung in Form eines Hoppingmechanismus über den Gittersauerstoff stattfinden, so sollte bei Verwen-

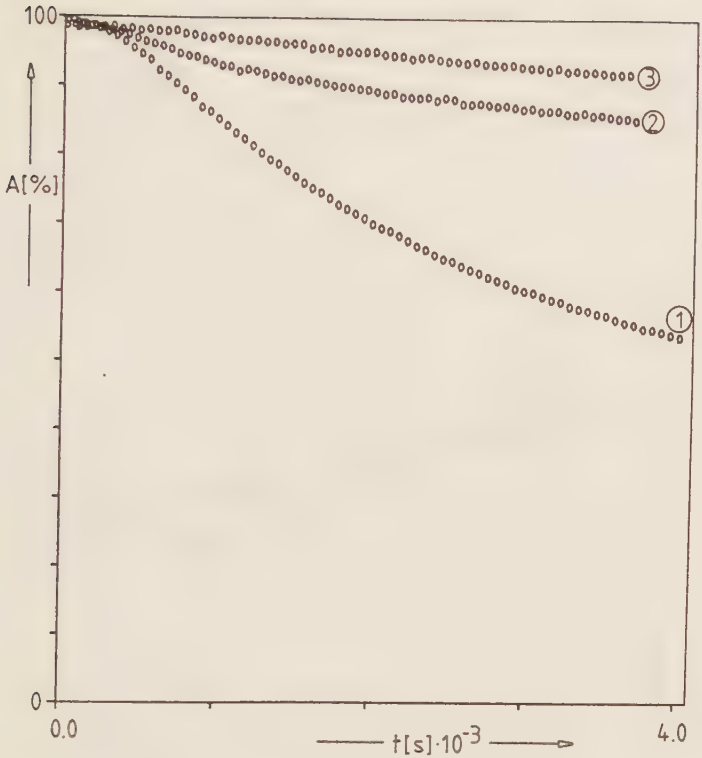


Abbildung 42b: Wie Abbildung 42a aber Extinktion relativ zur Extinktion des ersten Meßpunkts

dung einer Teflonhalterung kein H/D-Austausch zu beobachten sein. Abbildung 43 zeigt, daß aber auch in diesem Fall die gleichen Effekte zu beobachten sind wie in den vorherigen H/D-Austauschversuchen.

2) Die reine Aerosilprobe wurde in die fixierte Probenhalterung eingebracht, eine Pt-haltige Aerosilringprobe in die

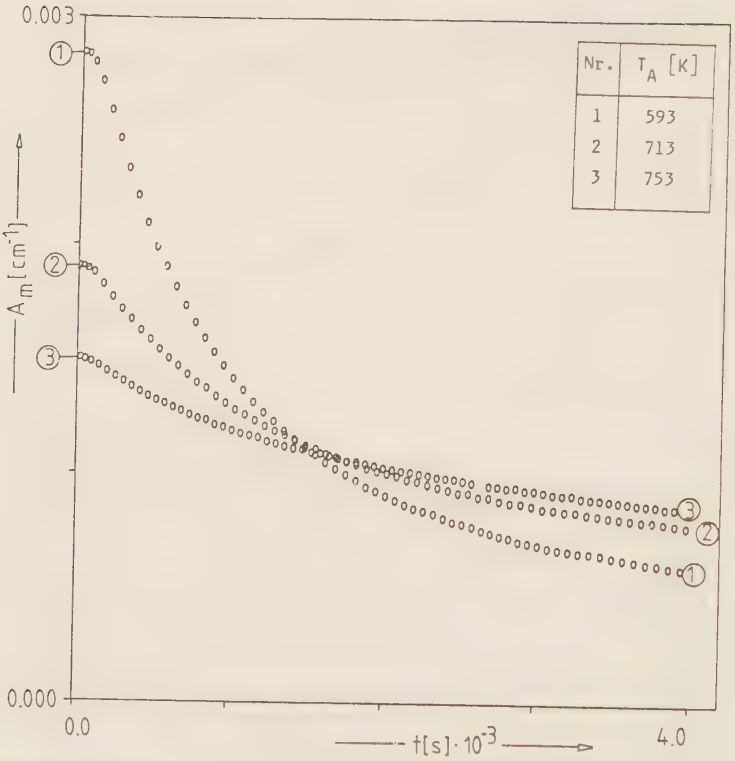


Abbildung 43: H/D-Austauschreaktion einer zu Beginn deuteroxylierten Aerosilprobe bei Anordnung einer Pd/SiO_2-Katalysatorprobe in der benachbarten Probenkammer einer Teflonprobenhalterung
T_M = 348 K

bewegliche und der Abstand zwischen Aerosilprobe und Katalysator variiert. Die Auswertung der integralen Extinktion des OD-Bereichs zeigt Abbildung 44. Es ist gut zu erkennen, daß nach einer konstanten Phase im He-Gasstrom bei Zugabe von Wasserstoff und Anordnung des Katalysators neben der Aerosil-

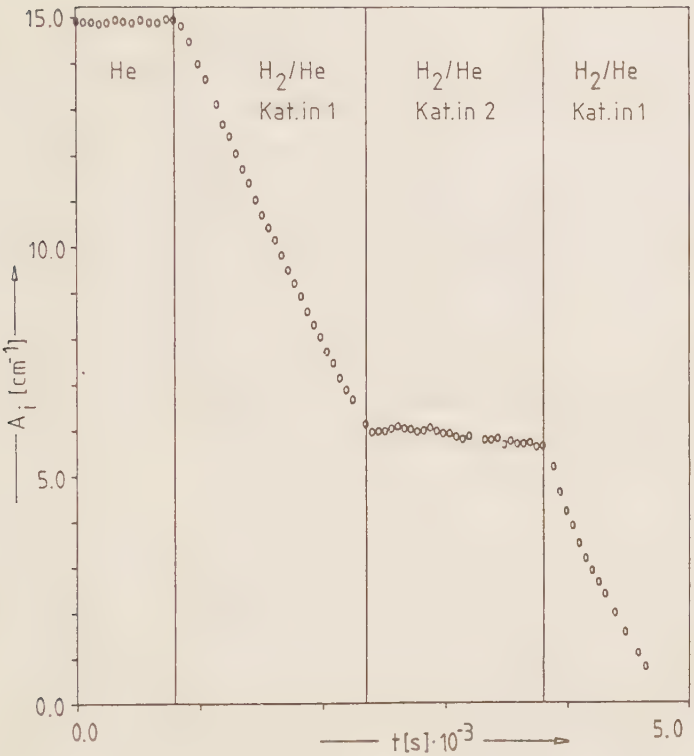


Abbildung 44: H/D-Austauschreaktion einer zu Beginn der Reaktion deuteroxylierten Aerosilprobe bei Anordnung einer Pd/SiO_2-Katalysatorringprobe in der beweglichen Probenhalterung

T_M = 348 K

Int.-grenzen: 2824 cm^{-1} - 2442 cm^{-1}

1.Phase: Messung der Vorperiode im He-Gasstrom

2.Phase: H_2-Zugabe bei Anordnung des Katalysators neben der Aerosilprobe (Stellung 1)

3.Phase: im H_2/He-Gasstrom bei Anordnung des Katalysators in der Ausheizzone (Stellung 2)

4.Phase: wie Phase 2

probe ein schneller H/D-Austausch stattfindet, der bei größerer Entfernung des Katalysators beendet wird und bei erneuter Anordnung des Katalysators neben der Aerosilprobe wieder beginnt. Da, wie bereits in Kapitel 5.3.2.1 erläutert, die einzige Verbindungfläche zwischen der Aerosilprobe und der Katalysatorringprobe beim Zurückziehen des Katalysators in die Ausheizzone vergrößert und zusätzlich die Weglänge über die Glasoberfläche verkürzt wird, wäre bei einer Übertragung der Wasserstoffatome über die Quarzhalterung mit einer Beschleunigung der Reaktion bei einer Vergrößerung des Abstands zwischen Aerosilprobe und Katalysatorprobe zu rechnen. Es wird aber der gegenteilige Effekt beobachtet.

Auch die H/D-Austauschreaktionen zeigen, daß, ausgehend von der Katalysatorprobe, ein Transport von Wasserstoffatomen über die Gasphase erfolgt und eine Reaktion dieser Atome mit den Oberflächenhydroxylgruppen des Aerosils stattfindet. Des weiteren zeigt sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der H/D-Austauschreaktion mit der Hydroxylgruppenbelegung der Proben zunimmt.

5.5.2 Reaktion der Oberflächenhydroxylgruppen des Aerosils mit Wasserstoffatomen, erzeugt durch HF-Entladung

In der Literatur findet sich bisher nur eine Arbeit, die darauf hindeutet, daß eine H/D-Austauschreaktion der Oberflächenhydroxylgruppen pyrogenen Siliciumoxids durch Einwirkung von Wasserstoffatomen aus der Gasphase möglich ist /99/. In Analogie zu den Versuchen zur Reaktion verschiedener Indikator-

substanzen mit Wasserstoffatomen (Kapitel 5.4) soll daher auch für die H/D-Austauschreaktion gezeigt werden, daß eine Reaktion von Wasserstoffatomen, die in der Gasphase durch HF-Entladung erzeugt wurden, mit den Oberflächenhydroxylgruppen des Aerosils möglich ist. Hierzu wurde eine hydroxylierte Aerosilprobe in Deuteriumatmosphäre einer HF-Entladung ausgesetzt. Abbildung 45 zeigt die fortschreitende H/D-Austauschreaktion mit jeder Entladung.

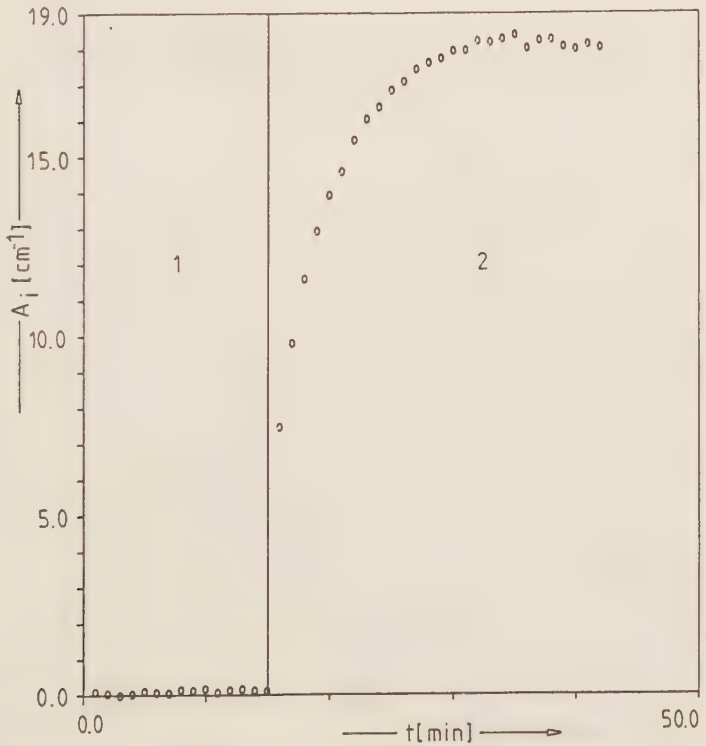


Abbildung 45: H/D-Austauschreaktion einer zu Beginn der Messung hydroxylierten Aerosilprobe bei Anlegen einer HF-Entladung in D_2-Atmosphäre; integrale Extinktion der OD-Bande
T_M = Raumtemp. Int.-grenzen: 2824 cm^{-1} - 2442 cm^{-1}
1.Phase: D_2-Atmosphäre
2.Phase: HF-Entladung in D_2-Atmosphäre

Die Konstanz der Extinktion vor Beginn der HF-Entladung zeigt nochmals, daß mit molekularem Deuterium keine Austauschreaktion stattfindet.

Es ist also prinzipiell möglich, daß Wasserstoffatome, erzeugt in der Gasphase, mit den Oberflächenhydroxylgruppen des Aerosils reagieren.

5.6 Untersuchungen zum Mechanismus des Wasserstoff-spill-over-Effekts an γ-Al_2O_3-Katalysatoren

5.6.1 Untersuchungen mit DPPH

Da DPPH schon mit aciden Protonen des Al_2O_3 reagiert /100/, konnten DPPH-haltige Al_2O_3-Proben nicht als Indikator für Wasserstoffatome eingesetzt werden. Deshalb wurde eine DPPH-haltige Aerosilprobe in die fixierte Probenhalterung eingesetzt und eine Pd/γ-Al_2O_3-Katalysatorringprobe in die bewegliche Probenhalterung. Abbildung 46a,b zeigt die Auswertung eines solchen Versuchs am Beispiel der abnehmenden Bande bei 1578 cm^{-1} und der zunehmenden Bande bei 1493 cm^{-1}. Die Integration erfolgt in Analogie zu den entsprechenden Versuchen mit Aerosilkatalysatoren (Kapitel 5.3.1 und 5.3.2.1). Bei großem Abstand des Pd/ Al_2O_3-Katalysators von der Detektorprobe beginnt bei Wasserstoffzugabe eine langsame Reaktion, die sofort beschleunigt, wenn der Katalysator neben der Detektorprobe angeordnet ist.

Ebenso wie im Falle eines Pd/Aerosilkatalysators findet also

Abbildung 46a,b: Integrale Extinktion verschiedener Banden bei der Reaktion von DPPH (Aerosil als Träger) mit spillover-Wasserstoff bei Anordnung einer Pd/γ-Al_2O_3-Katalysatorring-probe in der beweglichen Probenhalterung

T_M = 333 K

1.Phase: Messung der Vorperiode im He-Gasstrom

2.Phase: Wasserstoffzugabe bei Anordnung des Katalysators in der Ausheizzone (Stellung 2)

3.Phase: H_2/He-Gasstrom bei Anordnung des Katalysators benachbart zur Detektorprobe (Stellung 1)

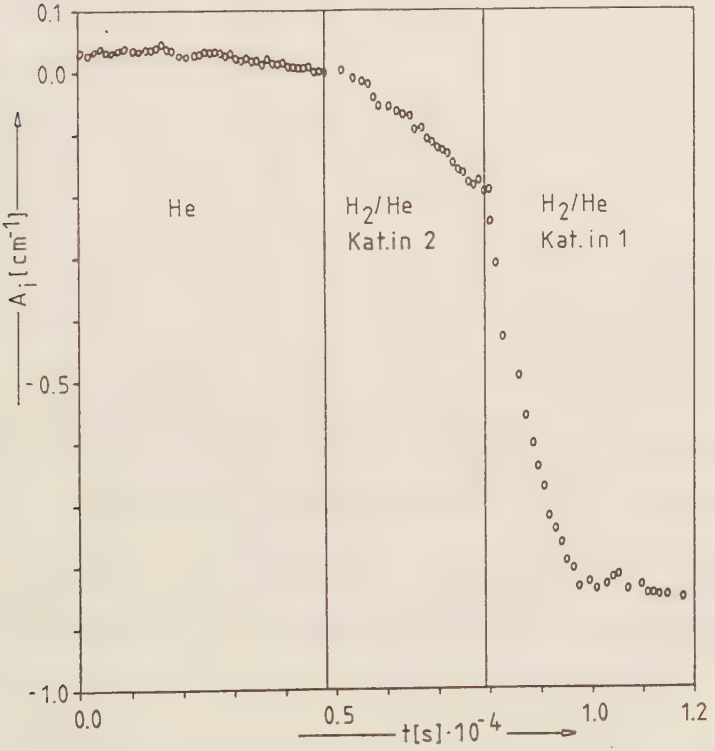


Abbildung 46a: Integrale Extinktion der abnehmenden Bande bei 1578 cm^{-1}

Int.-grenzen: 1589.4 cm^{-1} - 1550.8 cm^{-1}

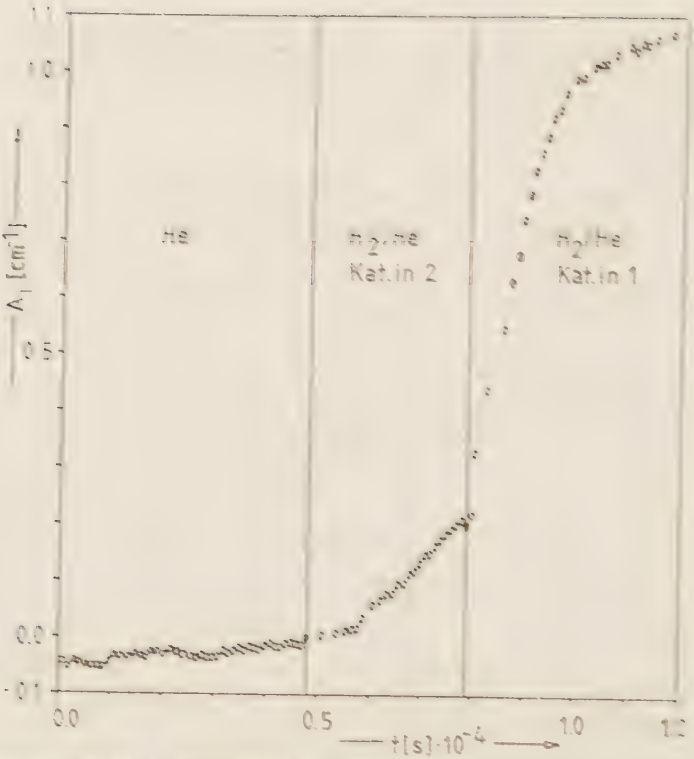


Abbildung 4b1: Integrale Intensität der C-H-Valenz-Bande bei 1493 cm^{-1}

Int.-grenzen: 1523.8 cm^{-1} - 1481.3 cm^{-1}

offenbar auch bei Verwendung eines Pd/Al_2O_3-Katalysators eine Übertragung von Wasserstoffatomen über die Gasphase stattf

5.6.2 Untersuchungen mit Dekadeuteroanthracen

In Ergänzung zu den Versuchen mit DPPH soll als weitere Indikatorsubstanz für Wasserstoffatome noch Dekadeuteroanthracen eingesetzt werden. In Analogie zu den übrigen Messungen wurde eine mit Dekadeuteroanthracen imprägnierte γ-Al_2O_3-Probe in die fixierte Probenhalterung eingebracht und eine Pd/γ-Al_2O_3-Katalysatorringprobe in die bewegliche Probenhalterung. Bei der Reaktion mit spillover-Wasserstoff ergaben sich die gleichen Differenzspektren wie bereits bei den Versuchen mit Pd-haltigen Aerosilkatalysatoren besprochen (Abbildung 27). Abbildung 47 zeigt als Beispiel für den Verlauf der Reaktion die integrale Extinktion der C-D Valenzbande bei 2106 cm^{-1}. Ein Vergleich mit den analogen Versuchen an Pd/Aerosilkatalysatoren (Abbildung 26a-c) zeigt eine völlige Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Versuchsreihe.

Man muß also davon ausgehen, daß ebenso wie auf Pd/Aerosil-katalysatoren auch auf Pd/γ-Al_2O_3-Katalysatoren Wasserstoffatome gebildet und über die Gasphase tranportiert werden. Ohne vorherige Rekombination reagieren diese Wasserstoffatome mit einer festen Oberfläche, z.B. mit den Oberflächenhydroxylgruppen von Al_2O_3 oder SiO_2.

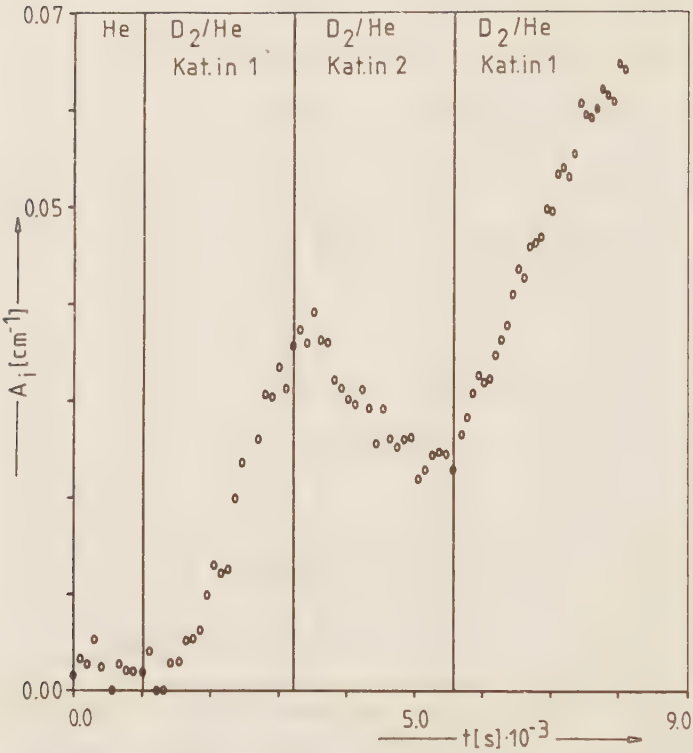


Abbildung 47: Reaktion von Dekadeuteroanthracen mit spillover-Deuterium bei Anordnung einer Pd/γ-Al_2O_3-Katalysatorringprobe in der beweglichen Probenhalterung.
Integrale Extinktion der C-D Valenzbande bei 2106 cm^{-1}
Int.-grenzen: 2129.4 cm^{-1} - 2090.8 cm^{-1}
T_M = 353 K
1.Phase: Messung der Vorperiode im He-Gasstrom
2.Phase: D_2-Zugabe bei Anordnung des Katalysators neben der Detektorprobe (Stellung 1)
3.Phase: D_2/He-Gasstrom bei Anordnung des Katalysators in der Ausheizzone (Stellung 2)
4.Phase: wie Phase 2

5.7 H/D-Austauschreaktionen auf γ-Aluminiumoxid-Katalysatoren

5.7.1 Reaktion der Oberflächenhydroxylgruppen des γ-Aluminiumoxids mit Wasserstoffatomen, erzeugt durch HF-Entladung

Bevor der H/D-Austausch der Oberflächenhydroxylgruppen des γ-Al_2O_3 besprochen wird, soll auch für dieses System gezeigt werden, daß ein H/D-Austausch der Oberflächenhydroxylgruppen mit Wasserstoffatomen aus der Gasphase, erzeugt durch HF-Entladung, stattfindet.

Nach Deuterierung der γ-Al_2O_3-Probe mit D_2O, Ausheizen im Vakuum bei 773 K und Abkühlen auf Raumtemperatur, wurde die Küvette mit Wasserstoff gefüllt ($1.3 \cdot 10^3$ Pa) und eine HF-Spannung angelegt. Im Anschluß an jede HF-Entladung (jeweils 1 min) wurde ein Spektrum registriert. Abbildung 48 zeigt die Abnahme der OD-Absorptionsbande infolge der Reaktion mit Wasserstoffatomen. Die Konstanz der integralen Extinktionen vor Beginn der HF-Entladung zeigt , daß eine Reaktion mit molekularem Wasserstoff nicht stattfindet. D.h., in Analogie zu den Oberflächenhydroxylgruppen des Aerosils können Wasserstoffatome auch mit den Oberflächenhydroxylgruppen des γ-Al_2O_3 reagieren.

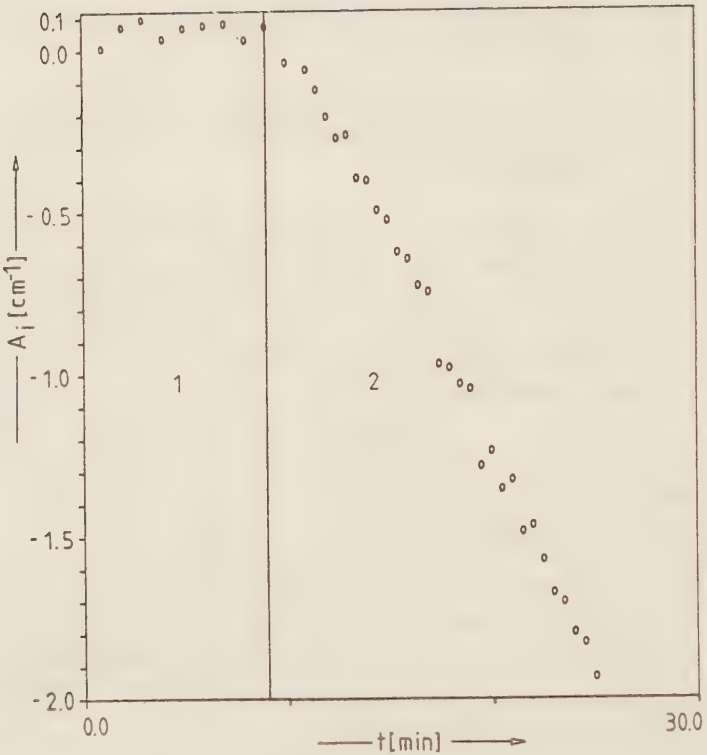


Abbildung 48: Abnahme der integralen Extinktion der OD-Absorptionsbande einer γ-Al_2O_3-Probe bei Anlegen einer HF-Entladung in H_2-Atmosphäre (Ausgangszustand: deuteroxylierte Probe)

T_M = Raumtemperatur

Int.-grenzen: 2830 cm^{-1} - 2450 cm^{-1}

1.Phase: H_2-Atmosphäre

2-Phase: HF-Entladung in H_2-Atmosphäre

5.7.2 Reaktion der Oberflächenhydroxylgruppen des γ-Aluminiumoxids mit Wasserstoffatomen, erzeugt auf einer benachbarten γ-Aluminiumoxidkatalysatorprobe

Der H/D-Austausch der Oberflächenhydroxylgruppen des γ-Al_2O_3 sollte bei Anordnung eines Pd/Al_2O_3-Katalysators benachbart zu der reinen Al_2O_3-Probe analog zu den entsprechenden Versuchen mit Aerosilkatalysatoren verlaufen (Kapitel 5.5.1). Problematisch bei diesen Versuchen ist, daß auf Al_2O_3 im Gegensatz zu Aerosil erheblich mehr Wasser physisorbiert wird /39/. Infolgedessen werden γ-Al_2O_3-Proben nach Dehydratisieren bei Temperaturen unterhalb von 470 K während der anschließenden Messung beim Überleiten eines H_2/He-Gasstroms weiter getrocknet (Meßtemp. 350 K). Als Beispiel zeigt Abbildung 49 Messungen, bei denen die Al_2O_3-Probe in der fixierten und die Pd/Al_2O_3-Katalysatorringprobe in der beweglichen Probenhalterung nebeneinander angeordnet waren. Nach vorheriger Deuterierung der Proben mit D_2O und anschließender Ausheizbehandlung bei unterschiedlichen Temperaturen wurde durch Überleiten eines H_2/He-Gasgemischs die H/D-Austauschreaktion beobachtet.

Zur Überprüfung der Belegung während der gesamten Dauer der Reaktion dient ein früher entwickeltes Verfahren /101/:
Um eine horizontale Basislinie zu erhalten, dient für alle Spektren das zuvor registrierte Spektrum der hydroxylierten Probe als Referenz. Ausgehend von der deuteroxylierten Probe zu Beginn der H/D-Austauschreaktion nehmen bei Verwendung der hydroxylierten Probe als Referenz die Absolutwerte der integralen Extinktionen sowohl der OH- als auch der OD-Banden synchron ab.

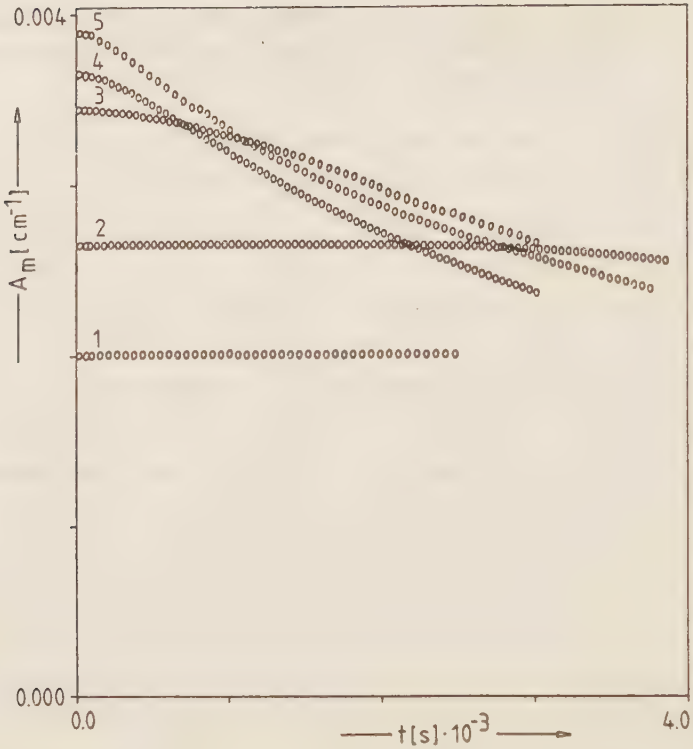


Abbildung 49a: H/D-Austauschreaktion einer zu Beginn der Messung deuteroxylierten γ-Al_2O_3-Probe bei Anordnung einer Pd/γ-Al_2O_3-Katalysatorringprobe in der beweglichen Probenhalterung

Referenz zur Auswertung: Spektrum der hydroxylierten Probe

T_M = 348 K

Int.-grenzen: 2830 cm^{-1} - 2450 cm^{-1}

Ausheiztemperaturen in der folgenden Tabelle

Nr.	T_A [K]
1	773
2	673
3	569
4	473
5	423

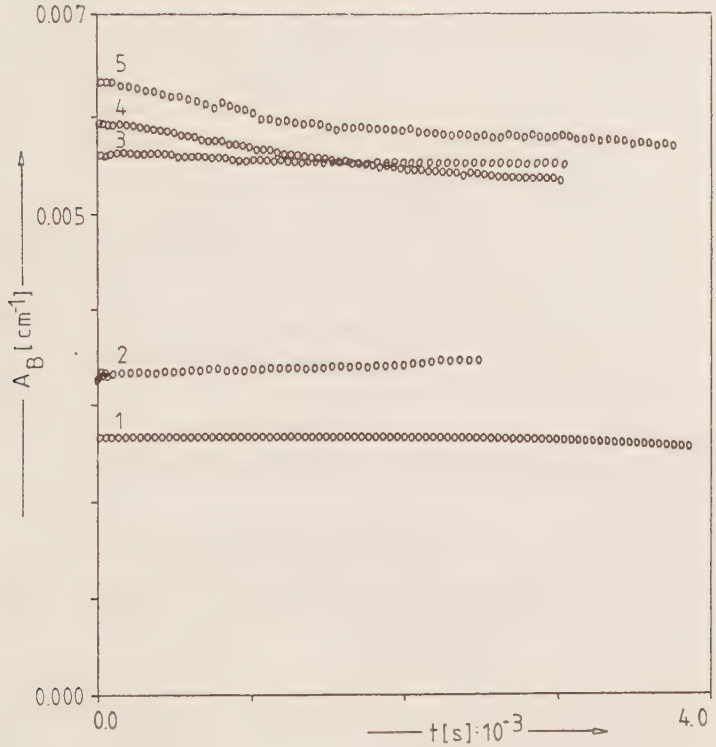
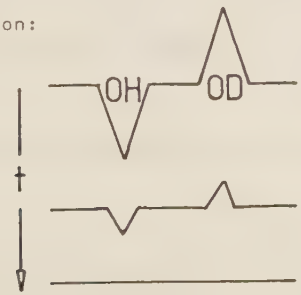


Abbildung 49b: Überprüfung der Gesamthydroxylgruppenbelegung in Abhängigkeit von der Reaktionszeit für die in Abbildung 49a dargestellten Messungen

$A_B(t) = 1.618 \cdot A_t(OD) - A_o(OH) + A_t(OH)$

Schematische Darstellung der Spektren während der H/D-Austauschreaktion:



t = 0
vollständig deuteroxylierte Probe

vollständiger H/D-Austausch

Bei Auftragung der integralen Extinktionen in der Form:

$$A_B(t) = 1.618 \cdot A_{it}(OD) - A_{io}(OH) + A_{it}(OH) \quad /101/$$

$A_{it}(OD)$ = integrale Extinktion der OD-Bande zur Zeit t

$A_{io}(OH)$ = integrale Extinktion der OH-Bande zu Versuchsbeginn (erster Meßpunkt)

$A_{it}(OH)$ = integrale Extinktion der OH-Bande zur Zeit t (negative Werte)

(zu jedem Zeitpunkt muß gelten $1.618 \cdot E_t(OD) = E_t(OH)$)

sollte eine Horizontale erhalten werden, wenn während der Dauer der Reaktion die Gesamtbelegung der Probe konstant bleibt. Der Faktor 1.618 wurde für einen Integrationsbereich von
3836 cm^{-1} - 3321 cm^{-1} für den OH-Bereich und
2830 cm^{-1} - 2450 cm^{-1} für den OD-Bereich
durch einen unabhängigen Versuch bestimmt, bei dem Hin- und Rückreaktion der Austauschreaktion gemessen wurde und durch Vergleich der integralen Extinktionen nach Hin- und Rückreaktion nachgewiesen werden konnte, daß die Belegung der Proben während der Reaktionsdauer konstant geblieben war.

Abbildung 49b zeigt die Änderung der Gesamtbelegung für die in Abbildung 49a dargestellten Messungen. Anhand dieser Abbildung ist zu erkennen, daß die Proben nach einer Ausheizbehandlung von 423 K und 473 K während der H/D-Austauschreaktion noch getrocknet wurden, und erst nach Ausheizbehandlung bei höheren Temperaturen bleibt die Gesamthydroxylbelegung während des Versuchs konstant.

Aufgrund der in den vorigen Kapiteln beschriebenen Messungen

der Reaktion von DPPH und Dekadeuteroanthracen kann man davon ausgehen, daß bei den Versuchen, bei denen die Al_2O_3-Proben während der Meßdauer weiter dehydratisiert werden, der H/D-Austausch sowohl durch die Übertragung von Wasser zwischen den Proben, als auch durch die Übertragung von Wasserstoffatomen hervorgerufen wird, zumal nach einer Ausheizbehandlung von 569 K noch ein H/D-Austausch stattfindet, obwohl die Gesamthydroxylbelegung der Probe konstant bleibt, und die Übertragung von Wasser in diesem Fall offensichtlich keine Rolle mehr spielt.

Die in Abbildung 49a,b dargestellten Messungen liefern folgende Ergebnisse:

1) Die H/D-Austauschreaktion in Gegenwart eines Pd/γ-Al_2O_3-Katalysators verläuft erheblich langsamer als bei den analogen Versuchen mit Aerosilkatalysatoren (Abbildung 40, 43, 44).
2) Nur nach Ausheizbehandlungen unterhalb von 673 K erfolgt ein H/D-Austausch der Oberflächenhydroxylgruppen, nach höheren Ausheizbehandlungen findet keine Reaktion mehr statt.

Diese Ergebnisse sind insofern unerwartet als

1) bei analogen Untersuchungen an Pd/Aerosilkatalysatoren auch nach höheren Ausheiztemperaturen noch ein H/D-Austausch zu beobachten ist, und
2) auf Pt/γ-Al_2O_3 Proben unter ähnlichen Meßbedingungen ebenfalls eine H/D-Austauschreaktion stattfindet /23,101/

5.8 Unterschiede in der katalytischen Aktivität von Pd/Aerosil- und Pd/γ-Aluminiumoxid Katalysatoren

Um den Unterschied zwischen den beiden Trägermaterialien genauer zu untersuchen, wurde die gleiche γ-Al_2O_3-Probe als Indikator für die H/D-Austauschreaktion einmal mit einer Pd/Aerosil- und einmal mit einer Pd/γ-Al_2O_3-Katalysatorprobe in der benachbarten Probenhalterung unter sonst gleichen Versuchsbedingungen vermessen; d.h. nach vorheriger Deuterierung der Proben mit D_2O und anschließender Ausheizbehandlung im D_2/He-Gasstrom bei 650 K erfolgt die Zugabe von Wasserstoff bei einer Meßtemperatur von 353 K. Abbildung 50 zeigt die Auswertung des OD-Absorptionsbereichs für beide Versuche.

Obwohl die Pd/γ-Al_2O_3-Katalysatorringprobe während der gesamten Versuchsdauer neben der γ-Al_2O_3-Probe angeordnet war, findet kein H/D-Austausch statt. Im Gegensatz dazu ist bei Anordnung der Pd/Aerosil-Katalysatorringprobe benachbart zu der γ-Al_2O_3-Probe eine schnelle H/D-Austauschreaktion zu beobachten, die je nach Anordnung des Pd/SiO_2-Katalysators verlangsamt oder beschleunigt wird. Es sei noch darauf hingewiesen, daß diese Ergebnisse sicherlich unabhängig von der Indikatorprobe sind, z.B. ist die H/D-Austauschreaktion der Abbildung 44 mit SiO_2 als Indikatorprobe unter sonst gleichen Bedingungen gemessen.

Der offensichtliche Unterschied zwischen den beiden Trägermaterialien könnte auf eine sogenannte Strong Metal-Support Interaction (SMSI) zurückzuführen sein, die unter den gegebenen

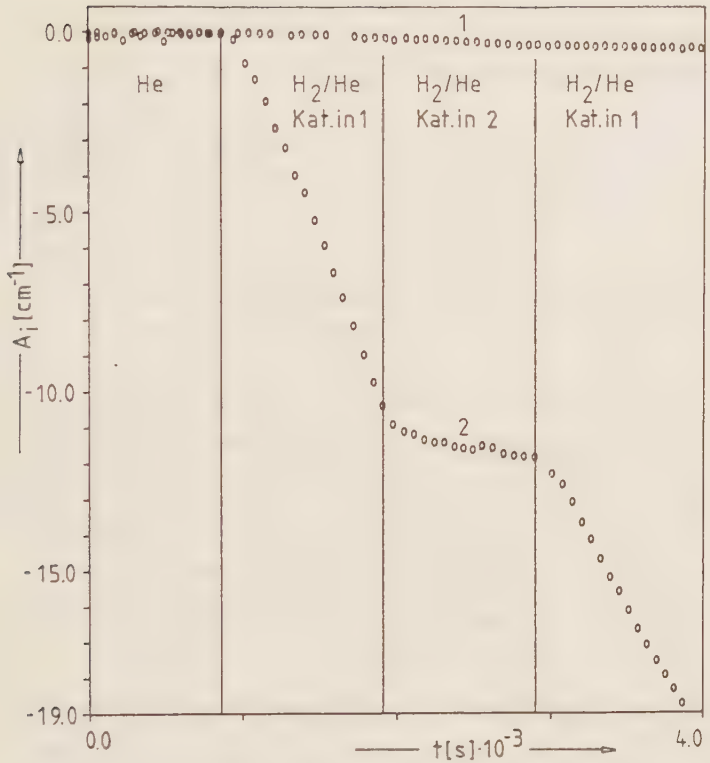


Abbildung 50: H/D-Austauschreaktion einer zu Beginn der Messung deuteroxylierten γ-Al_2O_3-Probe; Auswertung der OD-Bande

Int.-grenzen: 2830 cm^{-1} - 2450 cm^{-1}

T_M = 353 K T_A = 650 K im D_2/He-Gasstrom

Kurve 1: Anordnung einer Pd/γ-Al_2O_3-Katalysatorringprobe in der beweglichen Probenhalterung benachbart zu der Al_2O_3-Indikatorprobe

Kurve 2: Anordnung einer Pd/Aerosil-Katalysatorringprobe in der beweglichen Probenhalterung

1.Phase: Vorperiode im He-Gasstrom

2.Phase: H_2-Zugabe bei Anordnung des Katalysators neben der Al_2O_3-Indikatorprobe

3.Phase: H_2/He-Gasstrom bei Anordnung des Katalysators in der Ausheizzone

4.Phase: wie Phase 2

Versuchsbedingungen nur bei γ-Al_2O_3 als Trägermaterial auftritt. (Einführung des Begriffs SMSI in /102/).

Der Effekt der Aktivitätsänderung eines Katalysators durch eine sogenannte Strong Metal-Support Interaction ist vor allem für TiO_2 als Katalysatorträgermaterial recht gut untersucht, wenngleich noch keine Sicherheit über die Ursache dieses Phenomens besteht (zusammenfassende Übersicht über SMSI bis 1986 in /103/).

Außer für TiO_2 als Trägermaterial wurde der Effekt der Veränderung eines Katalysators durch Hochtemperaturbehandlung in Wasserstoff auch bei schwer oder nicht reduzierbaren Oxiden wie SiO_2, Al_2O_3 und MgO gefunden /104 - 107/. Die Temperatur, von der ab ein solcher Effekt bei diesen Oxiden beobachtet wird, variiert allerdings in weiten Grenzen (ca. 673 K - 1073 K).

Für die Desaktivierung eines Katalysators durch Hochtemperaturbehandlung in Wasserstoff werden folgende Hypothesen vorgeschlagen:

A) SMSI durch
   1) Elektronentransfer vom Katalysatorträger zum Metall
   2) Migration von Partikeln des Trägers auf die Oberfläche des Edelmetalls und Ausbildung einer Oxidschicht über dem Metall
   3) Legierungsbildung zwischen Metall und Träger

B) Keine SMSI, sondern
   4) Änderung der Oberflächenmorphologie; Anzahl der

Kristallite, der Struktur (Sinterung und Redispersion)

5) Selbstvergiftung durch stark gebundenen Wasserstoff auf dem Metall

Die Punkte 3-5 werden vor allem bei den schwer oder nicht reduzierbaren Trägermaterialien (SiO_2, Al_2O_3,MgO) zur Erklärung der Desaktivierungseffekte genannt.

Zur Untersuchung der Annahme, daß der beobachtete Unterschied zwischen den beiden Trägermaterialien auf einen unterschiedlichen SMSI-Effekt zurückzuführen ist, soll der folgende Versuch dienen:
Da ein starker SMSI-Effekt bei hohen Ausheiztemperaturen zu erwarten ist, wurde, bei Anordnung der γ-Al_2O_3-Probe in der fixierten Probenhalterung und der Pd/γ-Al_2O_3-Katalysatorringprobe in der beweglichen Probenhalterung, die Katalysatorprobe in der Ausheizzone 1 Std. unter einem H_2/He-Gasgemisch bei 803 K ausgeheizt, anschließend neben die Al_2O_3-Probe geschoben und auf die Meßtemperatur von 353 K abgekühlt. Abbildung 51 Kurve 1 zeigt, daß bei Zugabe von Deuterium fast kein H/D-Austausch stattfindet. Im Anschluß an diese Messung wurde der gleiche Katalysator 1 Std. unter Zugabe von Sauerstoff bei 803 K ausgeheizt, wieder neben die Al_2O_3-Probe geschoben, auf die Meßtemperatur von 353 K abgekühlt und der H/D-Austausch gemessen. Abbildung 51 Kurve 2 zeigt, daß nach der Sauerstoffvorbehandlung des Katalysators ein schneller H/D-Austausch der Oberflächenhydroxylgruppen stattfindet.

Um sicherzustellen, daß der beobachtete Reaktivitätsunterschied nach der Wasserstoff- und Sauerstoffbehandlung nicht etwa auf

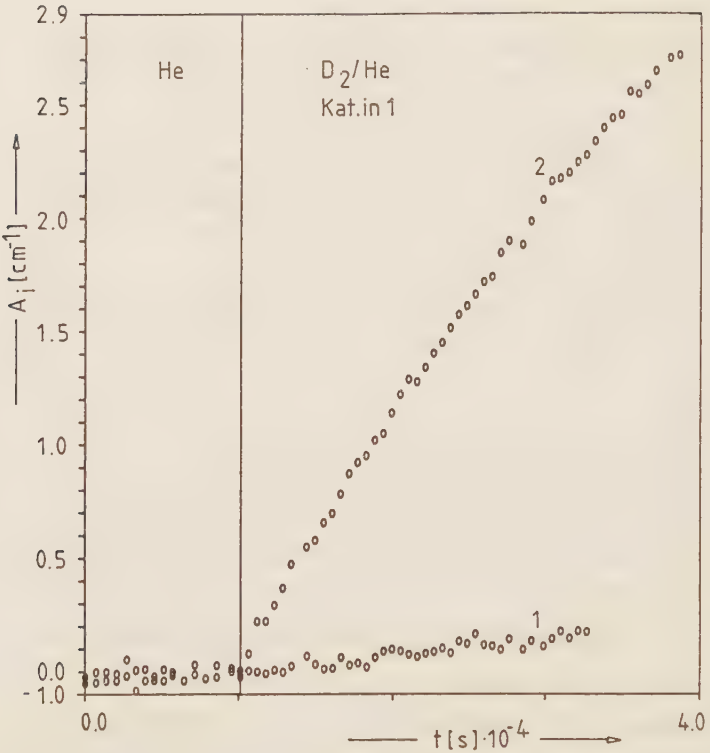


Abbildung 51: H/D-Austauschreaktion einer zu Beginn der Messung hydroxylierten γ-Al_2O_3-Probe, bei Anordnung einer Pd/ Al_2O_3-Katalysatorringprobe benachbart zu der Al_2O_3-Indikatorprobe

T_M = 353 K

Int.-grenzen: 2830 cm^{-1} - 2450 cm^{-1}

Kurve 1: Vorbehandlung der Katalysatorprobe durch Ausheizen bei 803 K in einem H_2/He-Gasgemisch

Kurve 2: Vorbehandlung der Katalysatorprobe durch Ausheizen bei 803 K in einem O_2/He-Gasgemisch

eine vorübergehende Vergiftung des Katalysators zurückzuführen ist, wurde der gleiche Versuch in umgekehrter Reihenfolge wiederholt, d.h., ausgehend von einem Zustand ohne SMSI

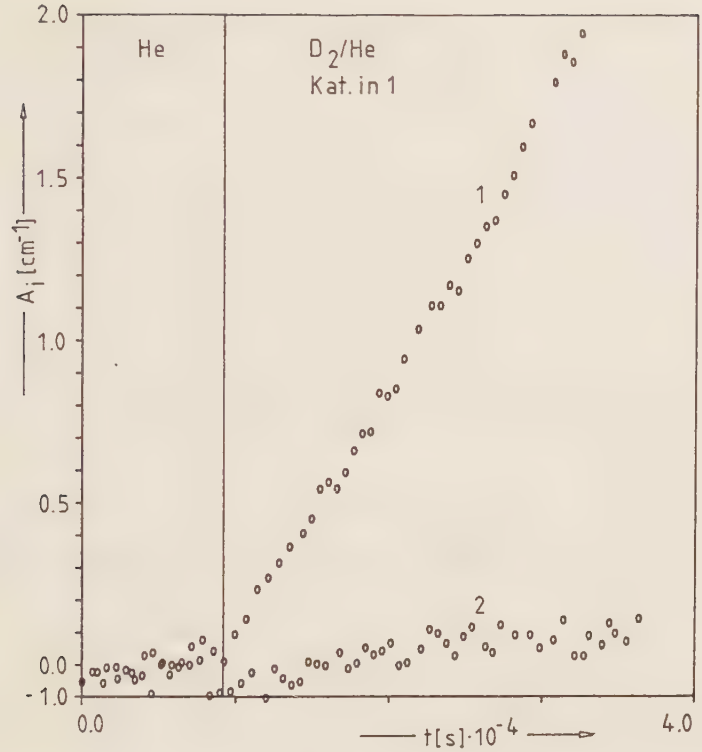


Abbildung 52: H/D-Austauschreaktion einer zu Beginn der Messung hydroxylierten γ-Al_2O_3-Probe bei Anordnung einer Pd/γ-Al_2O_3-Katalysatorringprobe neben der Al_2O_3-Probe

T_M = 353 K

Int.-grenzen: 2830 cm^{-1} - 2450 cm^{-1}

Kurve 1: Vorbehandlung der Katalysatorprobe durch Ausheizen bei 803 K in einem O_2/He-Gasgemisch

Kurve 2: Vorbehandlung der Katalysatorprobe durch Ausheizen bei 803 K in einem H_2/He-Gasgemisch

soll ein SMSI-Effekt durch Wasserstoffbehandlung erzeugt werden. Dazu wurde der Katalysator zunächst 1 Std. in einem O_2/He-Gas-

gemisch bei 803 K ausgeheizt, anschließend wieder neben die Al_2O_3-Probe geschoben, und nach Abkühlen auf die Meßtemperatur von 353 K wurde die H/D-Austauschreaktion bei Zugabe von Deuterium gemessen. Abbildung 52 Kurve 1 zeigt die mit fortschreitendem H/D-Austausch zunehmende integrale Extinktion der OD-Bande. Im Anschluß an diesen Versuch wurde die H/D-Austauschreaktion nach Ausheizen und gleichzeitigem Hydrieren des Katalysators bei 803 K im H_2/He-Gasgemisch erneut gemessen (Abbildung 52 Kurve 2). Man erkennt, daß durch die Wasserstoffbehandlung bei 803 K offensichtlich ein SMSI-Zustand erzeugt werden konnte.

Ein Vergleich der beiden Versuchsreihen zeigt deutlich die Reversibilität der Wechselwirkungszustände, d.h., ausgehend von einem SMSI-Zustand kann der Katalysator durch Sauerstoffbehandlung bei 803 K wieder in eine aktive Form überführt werden, oder umgekehrt kann durch Wasserstoffbehandlung bei 803 K wieder ein SMSI-Zustand erzeugt werden.

Wie im vorigen Kapitel beschrieben, verläuft die H/D-Austauschreaktion in Gegenwart des Pd/γ-Al_2O_3-Katalysators in allen Fällen erheblich langsamer als bei den analogen Versuchen mit Aerosil-Katalysatoren. Offensichtlich wird ein SMSI-Zustand auf Al_2O_3-Katalysatoren schon bei niedrigeren Ausheiztemperaturen in Wasserstoff erzeugt. Deshalb soll der Versuchszyklus bei einer Ausheiztemperatur von 623 K wie oben beschrieben wiederholt werden, diesmal ausgehend von einer deuteroxylierten γ-Al_2O_3-Probe. Aus Abbildung 53 ergibt sich, daß eine Wasserstoffbehandlung bei 623 K offensichtlich ausreicht,

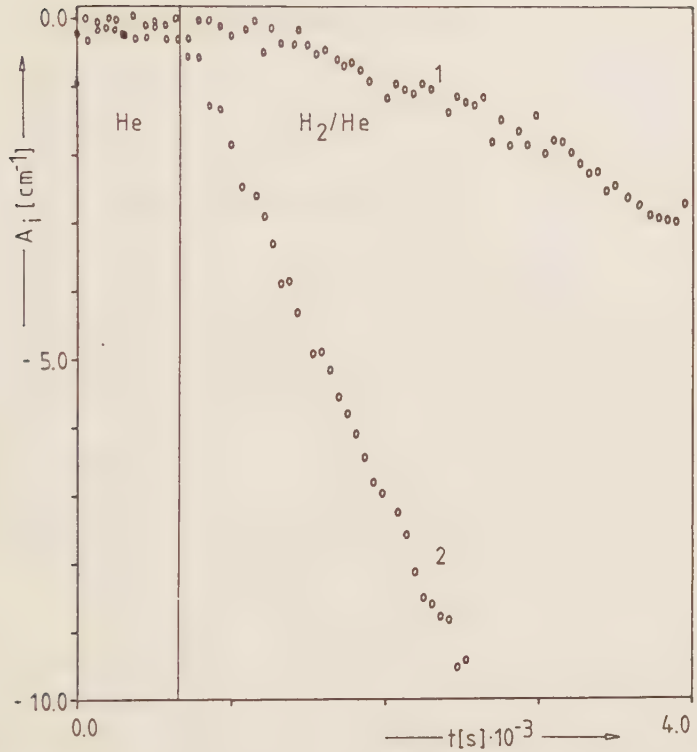


Abbildung 53: H/D-Austauschreaktion einer vor Beginn der Messung deuteroxylierten γ-Al_2O_3-Probe, bei Anordnung einer Pd/γ-Al_2O_3-Katalysatorringprobe benachbart zu der Al_2O_3-Probe

T_M = 353 K

Int.-grenzen: 2830 cm^{-1} - 2450 cm^{-1}

Kurve 1: Vorbehandlung der Katalysatorprobe durch Ausheizen bei 623 K in einem D_2/He-Gasgemisch

Kurve 2: Vorbehandlung der Katalysatorprobe durch Ausheizen bei 623 K in einem O_2/He-Gasgemisch

um die Aktivität des Katalysators erheblich zu verringern. Durch Sauerstoffbehandlung bei der gleichen Temperatur kann die Aktivität des γ-Al_2O_3-Katalysators wieder erhöht werden.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß die H/D-Austauschreaktion bei Übertragung von Wasserstoffatomen über die Gasphase offensichtlich ein sehr empfindlicher Indikator dafür ist, ob ein Katalysator in einer aktiven Form voliegt. Die Reaktivitätsunterschiede von Pd/Aerosil- und Pd/γ-Al_2O_3-Katalysatoren nach einer Ausheizbehandlung in Wasserstoff könnten darauf zurückzuführen sein, daß bei Verwendung von Aluminiumoxid als Trägermaterial durch die Wasserstoffbehandlung ein SMSI-Zustand hervorgerufen werden kann, während Pd/Aerosil-Katalysatoren nach gleicher Vorbehandlung noch in einer aktiven Form vorliegen, ein SMSI-Effekt bei Aerosil als Trägermaterial nur bei noch höheren Ausheiztemperaturen oder nicht zu erzeugen ist. Die Annahme, daß die Desaktivierung des Pd/γ-Al_2O_3-Katalysators auf der Erzeugung eines SMSI-Zustands durch Wasserstoffbehandlung beruht, wird vor allem dadurch unterstützt, daß der Katalysator reversibel aktiviert oder desaktiviert werden kann, entweder durch Ausheizen in Sauerstoff- oder Wasserstoffatmosphäre. Nach der Sauerstoffbehandlung liegt die Aktivität des γ-Al_2O_3-Katalysators in der gleichen Größenordnung wie die der Aerosil-Katalysatoren. Diese Reversibilität ist für SMSI-Effekte typisch.

6. Interpretation der Meßergebnisse

Aufgrund der Meßergebnisse müssen die folgenden Punkte diskutiert werden:

1) Emission von Wasserstoffradikalen bei niedrigen Temperaturen, ausgehend von einem Pd/Aerosil- oder Pd/γ-Al_2O_3-Katalysator.
2) Abhängigkeit der Geschwindigkeit der H/D-Austauschreaktion der Oberflächenhydroxylgruppen der untersuchten Oxide von der Gesamtbelegung bei Übertragung von Wasserstoffradikalen über die Gasphase.
3) H/D-Austauschreaktion der Oberflächenhydroxylgruppen auf Pd/Aerosil- und Pd/γ-Al_2O_3-Katalysatoren.
4) Unterschied zwischen den beiden Katalysatorträgermaterialien Aerosil und γ-Al_2O_3.

zu 1) Es soll zunächst abgeschätzt werden, wieviele H°-Partikel in die Gasphase emittiert werden. Als typisches Beispiel für eine H/D-Austauschreaktion bei Übertragung von Wasserstoffradikalen über die Gasphase soll Kurve 1 der Abbildung 40a dienen.

Nach Peri et.al. /46 / beträgt der Wert für eine Monoschichtbelegung mit OH-Gruppen auf der (100)-Ebene von β-Cristobalit unter der Annahme, daß jedes Si-Atom zwei OH-Gruppen bindet:

$$\theta_m = 7.9\ OH/100\ Å^2 \quad = \quad 13.12\ \mu mol\ OH\text{-}Gruppen/m^2$$

Die betreffende Aerosilprobe wurde auf 577 K ausgeheizt. Nach Angaben von Borello et.al. /108/ enthält Aerosil nach dieser Ausheizbehandlung

Θ = 4.0 OH/100 Å^2 = 6.6 µmol OH-Gruppen/m^2

was ca. einer halben Monoschichtbelegung entspricht.

Mit:

$\tau_{1/2}$	= 1500	s	Oberfläche der Probe:
F_s	= 96	m^2/g	3.74 m^2
F	= 3.8	cm^2	OH-Gruppen auf der Probe:
m	= 38.93	mg	24.7 µmol OH-Gruppen

ergibt sich, daß mindestens 8.2 · 10^{-3} µmol OH-Gruppen/s austauschen, d.h. es werden mindestens

4.9 · 10^{15} H$^+$-Partikel/s in die Gasphase abgegeben.

Nach Denecke /23/ werden auf einer Al_2O_3-Probe mit 1% Pt 0.43 · 10^{17} CO-Moleküle/cm^2 adsorbiert.

Vorausgesetzt, die untersuchte Katalysatorprobe hat in etwa den gleichen Dispersionsgrad, so enthält die Probe

1.6 · 10^{21} aktive Zentren, d.h. für ein Zentrum beträgt die Zahl der Stöße pro s :

S = 3.1 · 10^{-6} /s

Um die energetischen Verhältnisse in dem untersuchten System abzuschätzen, soll mit Hilfe der Boltzmann Statistik die Energie E_m errechnet werden, die für die beobachtete Anzahl der Stöße S mindestens erforderlich ist.

$$S = S_o \cdot e^{-E_m/kT}$$

$$S_o = dN/dt \cdot F_Z = [p/(2\pi mkT)^{1/2}] \cdot F_Z$$

F_Z = Fläche der Pt-Elementarzelle = 3.9237^2 Å^2 = 1.54 · 10^{-19} m^2

k = 1.381 · 10^{-23} J/K

T = 348 K

p = 9310 Pa

m = 0.002/6.023 · 10^{23} = 3.3 · 10^{-27} kg

$$S_o = 1.44 \cdot 10^{8}\ s^{-1}$$

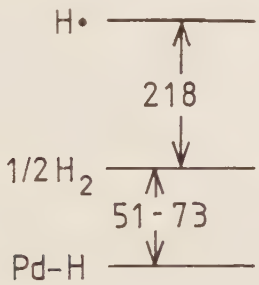
$$S = 3.1 \cdot 10^{-6}\ s^{-1}$$ (Seite 146)

Damit ergibt sich E_m zu:

$$E_m = 1.5 \cdot 10^{-19}\ J/Partikel = 90.3\ KJ/mol$$

D.h. bei der beobachteten H*-Bildungsrate wären die H*-Partikel in der Gasphase 90.3 KJ/mol energiereicher als die sorbierten.

Die Energie für die Desorption von H-Radikalen von einer Pd-Oberfläche sollte 269 KJ/mol - 291 KJ/mol betragen. Die energetischen Verhältnisse verdeutlicht Schema 1:



Schema 1 Zur Desorption von Wasserstoffradikalen von einer Pd-Oberfläche, Angaben in [KJ/mol]

Tabelle 6-1 gibt eine Aufstellung der in der Literatur angegebenen Werte der Adsorptionswärmen von Wasserstoff auf Palladium.

Tabelle 6-1 Adsorptionswärmen von H_2 auf Palladium

Oberfläche	Q [KJ/mol]	Lit.
Pd-Draht	92.1 ; 104.7 ; 146.5	109
Pd(111)	87.9 ; 99.2	110
Pd(100)	102.6 ; 92.1	111
Pd(110)	102.2 ; 96.3	110

D.h., setzt man die Aktivierungsenergie von 269 KJ/mol für die Desorption der Wasserstoffradikale voraus, so wäre eine zusätzliche Energie von mindestens 179 KJ/mol aufzubringen. Allerdings finden Ekstrom et.al. /94/ für edelmetallhaltige γ-Al_2O_3-Katalysatoren nur eine Aktivierungsenergie für die Desorption von Wasserstoffradikalen von 100.5 KJ/mol - 125 KJ/mol.

Die Wasserstoffradikale könnten in der Gasphase eventuell durch Reaktion mit H_2O oder H_2 stabilisiert werden. Eine Stabilisierung durch H_2O sollte nicht möglich sein /112/. Ein H_3-Molekül wird u.a. beim Austausch von H_2 mit D_2 und bei dem Gleichgewicht ortho-para-Wasserstoff als Zwischenprodukt postuliert /113,114,115/. Nach Rechnungen von Truhlar et.al. /116/ sollte ein H_3 Molekül allerdings nicht stabil sein.

Eine Emission von Wasserstoffradikalen in die Gasphase bei Raumtemperatur wird u.a. auch bei der Ordnung instabiler Oberflächenregionen beobachtet /117/. Instabile Oberflächenregionen könnten eventuell während der Ausheizbehandlung der Katalysatoren gebildet werden.

zu2) Für die Abhängigkeit der H/D-Austauschgeschwindigkeit der Oberflächenhydroxylgruppen von der Gesamtbelegung gibt es mehrere Erklärungsmöglichkeiten:

I) Es werden immer gleich viele Wasserstoffatome erzeugt, aber die Rekombinationsrate wird mit kleinerer Belegung größer: Shuler et.al. /118/ finden, daß die Rekombination von Wasserstoffatomen auf trockenen Oxiden schneller verläuft als auf Oxidoberflächen, die zuvor mit Wasserdampf behandelt wurden. D.h., die Zahl der aktiven Zentren für die Wasserstoffatom-

rekombination steigt mit dem Dehydratationsgrad des Aerosils bzw. Aluminiumoxids.

II) Die Zahl der emittierten Wasserstoffatome wird mit steigender Ausheiztemperatur der Katalysatoren geringer:
mit steigender Ausheiztemperatur könnte eine stärkere SMSI zwischen Metall und Träger auftreten, dadurch würde die Zahl der aktiven Edelmetallpartikel verringert und damit die Zahl der emittierten Wasserstoffatome. Diese Erklärung sollte aufgrund der Meßergebnisse insbesondere für γ-Al_2O_3-Katalysatoren gelten.

Da mit steigender Ausheiztemperatur zwangsläufig eine Dehydratisierung der Oberfläche verbunden ist, sind die beiden Effekte nicht voneinander zu trennen.

zu 3) Bei der Untersuchung der H/D-Austauschreaktion auf Aerosil- bzw. γ-Al_2O_3-Katalysatoren kann nicht entschieden werden, ob neben dem radikalischen Mechanismus noch ein anderer Austauschmechanismus eine Rolle spielt. Aufgrund der Messungen an einer DPPH-haltigen Aerosilprobe mit einem äußeren Ring aus Pd/SiO_2 kann gesagt werden, daß sicherlich der radikalische Mechanismus auch hier eine entscheidende Rolle spielt. Der beobachtete schnellere H/D-Austausch auf diesen Proben im Vergleich zur Austauschgeschwindigkeit bei Anordnung einer Katalysatorringprobe in größerem Abstand zur Detektorprobe ist allein aufgrund der größeren Weglänge, die die Wasserstoffatome zu überwinden haben, befriedigend zu erklären. Ebenso ist die Abhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit von der Gesamtbelegung, wie unter 2) beschrieben, zu erklären. D.h., zur Erklärung

der beobachteten Effekte wäre die Annahme eines zweiten, nicht radikalischen Mechanismus nicht erforderlich.

zu 4) Der Reaktivitätsunterschied zwischen Pd/Aerosil- und Pd/γ-Al_2O_3-Katalysatoren nach Ausheizen in Wasserstoffatmosphäre wurde, wie in Kapitel 5.8 erläutert, durch Annahme einer unterschiedlichen SMSI zufriedenstellend erklärt.

Es gibt aber noch eine zweite Möglichkeit, den Aktivitätsunterschied zwischen den beiden Katalysatoren nach Wasserstoffbehandlung zu erklären, die in etwa den unter 2.I) erläuterten Gründen entspricht:
Durch Ausheizen in Wasserstoff wird die Al_2O_3-Oberfläche anreduziert und es entstehen aktive Zentren für die Rekombination der Radikale. Auch diese Annahme erklärt die Aktivitätsunterschiede nach Ausheizen in Wasserstoff- und Sauerstoffatmosphäre befriedigend.

7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird der Mechanismus des spillover-Effekts an den Systemen Edelmetall/Aerosil und Edelmetall/γ-Al_2O_3 untersucht.

Die FTIR-spektroskopische Untersuchung der Kinetik der H/D-Austauschreaktion der Oberflächenhydroxylgruppen von Pd/Aerosil-Katalysatoren zeigt, daß die Austauschreaktion in einen schnellen und einen langsamen Reaktionsteil unterteilt werden kann. Der relative Anteil der beiden Teilreaktionen hängt von der Vorbehandlungstemperatur des Katalysators und damit von der Gesamthydroxylgruppenbelegung ab. Bei höherer Hydroxylgruppenbelegung verläuft der Austausch schneller und bis zu einer kleineren Restkonzentration langsam austauschender OD-Gruppen.

Ein Vergleich mit Messungen an reinem Aerosil beweist, daß die H/D-Austauschreaktion nur in Anwesenheit eines Edelmetalls abläuft, d.h., der Wasserstoff wird auf dem Edelmetall aktiviert, und die Austauschreaktion wird durch diese aktiven Wasserstoffspecies hervorgerufen. Auf die Natur und den Transportmechanismus der aktiven Wasserstoffspecies kann aus diesen Untersuchungen nicht eindeutig geschlossen werden.

Zur Untersuchung dieses Problems wurde eine Methode entwickelt, mit deren Hilfe ein IR-spektroskopischer Nachweis von Wasserstoffatomen möglich ist. Die Oxide wurden mit geeigneten Radikalnachweisreagenzien imprägniert und die Reaktion mit spillover-Wasserstoff untersucht. Als Nachweisreagenzien für Wasserstoffatome, bei denen Edukt und Reaktionsprodukt IR-

spektroskopisch gut zu unterscheiden sind, wurden 1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl, Anthracen, Dekadeuteroanthracen und Anthrachinon eingesetzt. Die Messungen an mit DPPH imprägnierten Aerosilproben mit einem äußeren Rand aus Pd/Aerosil beweisen, daß aktive Wasserstoffspecies in Form von Wasserstoffradikalen auf den Träger übertragen werden.

Zur Untersuchung des Transportmechanismus der Wasserstoffatome wurde eine Versuchsanordnung entwickelt, die es ermöglicht, den Abstand zwischen der Detektorprobe (mit Nachweisreagenz imprägnierte Oxidprobe) und dem Katalysator zu variieren. Mit Hilfe dieser speziellen Versuchanordnung konnte bewiesen werden, daß sowohl von Pd/Aerosil- als auch von Pd/γ-Al_2O_3-Katalysatoren Wasserstoffatome in die Gasphase emittiert werden.

Diese Ergebnisse werden zusätzlich durch Blindproben abgesichert, bei denen Wasserstoffatome durch HF-Entladung erzeugt werden. Für alle eingesetzten Nachweisreagenzien konnte gezeigt werden, daß die jeweiligen Reaktionsprodukte der Reaktion mit Wasserstoffatomen, erzeugt durch HF-Entladung, und der Reaktion mit spillover-Wasserstoff übereinstimmen.

Die H/D-Austauschreaktion der Oberflächenhydroxylgruppen sowohl von Aerosil als auch von Al_2O_3 ist ebenfalls bei Übertragung von Wasserstoffatomen über die Gasphase, ausgehend von einem benachbarten Pd/Aerosil- oder Pd/γ-Al_2O_3-Katalysator, möglich. Auch für die H/D-Austauschreaktionen konnte die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Abstand zur Katalysatorprobe gezeigt werden.

Ebenso wie auf Pd/Aerosilproben ist auch die H/D-Austauschreaktion der Hydroxylgruppen des Aerosils, bei Übertragung von Wasserstoffatomen über die Gasphase, ausgehend von einem benachbarten Pd/Aerosil-Katalysator, abhängig von der Hydroxylgruppenbelegung. Die Abnahme der Austauschgeschwindigkeit mit steigender Ausheiztemperatur kann durch eine verstärkte Rekombination der Wasserstoffatome oder durch Annahme einer Strong Metal-Support Interaction erklärt werden.

Ein Vergleich der Aktivität der Pd/Aerosil- und Pd/γ-Al_2O_3-Katalysatoren zeigt, daß zwischen den beiden Trägermaterialien ein entscheidender Unterschied besteht. Pd/γ-Al_2O_3-Katalysatoren werden durch Ausheizen in Wasserstoffatmosphäre desaktiviert und können durch Ausheizen in Sauerstoffatmosphäre wieder reaktiviert werden, während bei Aerosilkatalysatoren diese Abhängigkeit von den Vorbehandlungsbedingungen nicht zu beobachten ist. Diese reversible Desaktivierung der Pd/γ-Al_2O_3-Katalysatoren kann durch Strong Metal-Support Interaction erklärt werden, die nur bei Al_2O_3 als Trägermaterial auftritt und bei Aerosil unter gleichen Versuchbedingungen nicht zu beobachten ist.

Verzeichnis der benutzten Abkürzungen und Symbole

A = Extinktion (Absorbance) = $\log I_o/I$

A_i = integrale Extinktion

A_m = normierte Extinktion (integrale Extinktion bezogen auf eine formale Monoschicht)

$$A_m = \frac{A_i \cdot F}{m \cdot F_s}$$

$A_m(1)$ = Maß für die Ausgangsbelegung mit Hydroxylgruppen (normierte Extinktion für den ersten Meßpunkt)

DPPH = 1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl

DPPHN = 1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazin

F = Fläche der Probe

F_s = spezifische Oberfläche

m = Masse der Probe

T_A = Ausheiztemperatur

T_M = Meßtemperatur

t_o = Totzeit

t_v = Verzögerungszeit

SMSI = Strong Metal-Support Interaction

Literaturverzeichnis

/1/ G.C. Bond
Stud. Surf. Sci. Catal. 17, 1 (1983)

/2/ S. Khoobiar
J. Phys. Chem. 68, 411 (1964)

/3/ R.B. Levy, M. Boudart
J. Catal. 32, 304 (1974)

/4/ M. Boudart, M.A. Vannice, J.E. Benson
Z. Phys. Chem. NF 64, 171 (1969)

/5/ D. Bianchi, M. Lacroix, G.M. Pajonk, S.J. Teichner
J. Catal: 68, 411 (1981)

/6/ D. Bianchi, G.E.E. Gardes, G.M. Pajonk, S.J. Teichner
J. Catal. 38, 135 (1975)

/7/ D. Bianchi, M. Lacroix, G. Pajonk, S.J. Teichner
J. Catal. 59, 467 (1979)

/8/ R.V. Dmitriev, K.-H. Steinberg, A.N. Detjuk, F. Hofmann
H. Bremer, Kh.M. Minachev
J. Catal. 65, 105 (1980)

/9/ Kh.M. Minachev, R.V. Dmitriev, A.N. Detjuk,
K.-G. Shteinberg, G. Bremer
Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 12, 2682 (1978)

/10/ K.-H. Steinberg, F. Hofmann, H. Bremer, R.V. Dmitriev,
A.N. Detjuk, C.M. Minachev
Z. Chem. 19, 34 (1979)

/11/ Wm. Curtis Conner, Jr., J.F. Cevallos-Candau, N. Shah
V. Haensel
Stud. Surf. Sci. Catal. 17, 31 (1983)

/12/ R.P. Eischens, W.A. Pliskin
Advances in Catalysis and Related Subjects
(D.D. Eley, W.G. Frankenburg, V.I. Komarewsky, P.B. Weisz,
Vol. 10, 1, Academic Press, New York/London (1958)

/13/ R.R. Cavanagh, J.T. Yates, Jr.
J. Catal. 68, 22 (1981)

/14/ W.K. Hall, F.E. Lutinski
J. Catal. 2, 518 (1963)

/15/ D. Bianchi, D. Maret, G.M. Pajonk, S.J. Teichner
Stud. Surf. Sci. Catal. 17, 45 (1983)

/16/ E. Baumgarten, E. Denecke
J. Catal. 95, 296 (1985)

/17/ E. Baumgarten, E. Denecke
J. Catal. 100, 377 (1986)

/18/ E. Keren, A. Soffer
J. Catal. 50, 43 (1977)

/19/ R. Kramer, M. Andre
J. Catal. 58, 287 (1979)

/20/ T. Fleisch, R. Abermann
J. Catal. 50, 268 (1977)

/21/ M.A. Vannice, W.C. Neikam
J. Catal. 20, 260 (1971)

/22/ W.C. Neikam, M.A. Vannice
J. Catal. 27, 207 (1972)

/23/ E. Denecke
Dissertation, Universität Düsseldorf (1984)

/24/ P.R. Griffiths
Chemical Infrared Fourier Transform Spektroscopy
(John Wiley & Sons), New York (1975)

/25/ R.J. Bell
Introductory Fourier Transform Spektroscopy
Acad. Press, New York (1972)

/26/ E.S. Vorontsov, K.A. Koshkina
Kin. Katal. 11(1), 246 (1970)

/27/ U. Schwabe, E. Bechtold
J. Catal. 26, 427 (1972)

/28/ K.M. Sancier, S.H. Inami
J. Catal. 11, 135 (1968)

/29/ H. Winkler, H. Spindler
Z. Phys. Chemie Leipzig 266(5), 911 (1985)

/30/ Naoshi Hishinuma
Rev. Sci. Instrum. 52(2), 313 (1981)

/31/ N.E. Lobashina, N.N. Savvin, I.A. Myasnikov
Dokl. Akad. Nauk SSSR 268(6), 1434 (1983)

/32/ N.E. Lobashina, N.N. Savvin, I.A. Myasnikov
Kin. Katal. 24(3), 747 (1983)

/33/ N.E. Lobashina, É.S. Solov´eva, N.N. Savvin, I.A. Myasnikov
Kin. Katal. 25(2), 499 (1984)

/34/ E. Baumgarten, F. Weinstrauch
Spectrochim. Acta 34A, 1155 (1978)

/35/ U. Hoffmann, H. Hoffmann
Einführung in die Optimierung
Verlag Chemie, Weinheim (1971)

/36/ R. Wagner
Diplomarbeit, Universität Düsseldorf (1984)

/37/ H. Beyer
Lehrbuch der organischen Chemie
S. Hirzel Verlag, Stuttgart (1976), 557, 559

/38/ V. Bolis, B. Fubini, S. Coluccia, E. Mostacci
J. Therm. Anal. 30, 1283 (1985)

/39/ T. Morimoto, T. Kadota, H. Yanazawa, S. Kittaka
Bull. Chem. Soc. Jpn. 53, 26 (1980)

/40/ T. Morimoto, M. Nagao, J. Imai
Bull. Chem. Soc. Jpn. 44, 1282 (1971)

/41/ M.L. Hair
J. Non-Crystalline Solids 19, 299 (1975)

/42/ P. Hobza, J. Sauer, C. Morgeneyer, J. Hurych,
R. Zahradník
J. Phys. Chem. 85, 4061 (1981)

/43/ F.H. Van Cauwelaert, P.A. Jacobs, J.B. Uytterhoeven
J. Phys. Chem. 76(10), 1434 (1972)

/44/ P.R. Ryason, B.G. Russell
J. Phys. Chem. 79(13), 1276 (1975)

/45/ I. Tsuchlya
J. Phys. Chem. 86(21), 4107 (1982)

/46/ J.B. Peri, A.L. Hensley, Jr.
J. Phys. Chem. 72(8), 2926 (1968)

/47/ M.L. Hair, W. Hertl
J. Phys. Chem. 73(12), 4269 (1969)

/48/ S.G. Bush, J.W. Jorgenson, M.L. Miller,
R.W. Linton
J. Chromatography 260, 1 (1983)

/49/ V.Ya. Davydov, A.V. Kiselev, S.A. Kiselev
Koll. Zh. 41(2), 227 (1979)

/50/ A.V. Volkov, A.V. Kiselev, V.I. Lygin, T.I. Titova,
K.L. Shchepalin
Koll. Zh. 38(1), 32 (1976)

/51/ V.Ya. Davydov, A.V. Kiselev, L.T. Zhuravlev
Trans. Faraday Soc. 60(2), 2254 (1964)

/52/ B.S. Arutyunyan, A.V. Kiselev, T.I. Totova
Dokl. Akad. Nauk SSSR, 251(5), 1148 (1980)

/53/ R.S. Mc Donald
J. Phys. Chem. 62, 1168 (1958)

/54/ H.A. Benesi, A.C. Jones
J. Phys. Chem. 63, 179 (1959)

/55/ A.V. Volkov, A.V. Kiselev, V.I. Lygin
Koll. Zh. 38(2), 330 (1976)

/56/ F.H. Hambleton, J.A. Hockey, J.A.G. Taylor
Trans. Faraday Soc. 62, 301 (1966)

/57/ G.J. Goung
J. Colloid Sci. 13, 67 (1958)

/58/ L.H. Little, M.V. Mathieu
Proceedings of the Second International Congress
on Catalysis, Paris (1960), 771

/59/ J.J. Fripiat, J. Uytterhoeven
J. Phys. Chem. 66, 800 (1962)

/60/ A.V. Kiselev, G.G. Muttik
Koll. Zh. 19, 562 (1957)

O.M. Dzhigit, A.V. Kiselev, G.G. Muttik
Koll. Zh. 23, 574 (1961) / 24, 15 (1965)

/61/ G.D. Chukin, L.A. Ignat´eva
Zh. Prikl. Spektrosk. 8, 872 (1968)

/62/ L.A. Ignat´eva, V.F. Kiselev, G.D. Chuken
Dokl. Akad. Nauk SSSR 181, 914 (1968)

/63/ Yu.I. Gorlov, A.A. Chuiko, A.G. Tropinov, V.A. Nazarenko
Teor. i Eksp. Khim. 16(3), 405 (1980)

/64/ E.A. Ryabenko, B.Z. Shalumov, A.M. Bessarabov,
S.S. D´yakonov, Yu.I. Baikov
Zh. Fiz. Khim. 59(1), 219 (1985)

/65/ J.L.M. van de Venne, J.P.M. Rindt, G.J.M.M. Coenen
J. Coll. Int. Sci. 74, 287 (1980)

/66/ G.A. Galkin
Zh. Prikl. Spektr. 24(1), 53 (1976)

/67/ G.A. Galkin, A.V. Kiselev, V.I. Lygin
Zh. Fiz. Khim. 43, 1992, 2309 (1969)

/68/ G. Marx, W. Vogelsberger
Wiss. Zeit. Fried. Schiller Uni 27, 677 (1978)

/69/ V.Ya. Davydov, A.V. Kiselev
Koll. Zh. 42(2), 348 (1980)

/70/ G.A. Galkin, A.V. Kiselev, V.I. Lygin
Zh. Fiz. Khim. 42(6), 765 (1968)

/71/ A.J. Tyler, F.H. Hambleton, J.A. Hockey
J. Catal. 13, 35 (1969)

/72/ P.A. Sermon, G.C. Bond
J. Chem. Soc. Chem. Commun. 11, 417 (1974)

/73/ A.Ravi, N. Sheppard
J. Catal. 22, 389 (1971)

/74/ Gmelin
Handbuch der anorg. Chemie 14,B2 (C), 610
Verlag Chemie, Weinheim 1968

/75/ R. Matejec
Mitteilungen Agfa 3, 273
Berlin-Göttingen-Heidelberg 1961

/76/ K.J. Hardee, A.J. Bard
J. Electrochem. Soc. 124, 215 (1977)

/77/ E.K. Oshe, I.L. Rozenfeld
Sov. Electrochem. 4, 1080 (1968)

/78/ J.F. Dewald
Bell Syst. Techn. J. 39, 615 (1960)

/79/ S. Trasatti, G. Lodi
Electrodes of Conductive Metallic Oxides,
Hg. S. Trasatti, Elsvier, Amsrerdam-Oxford-New York
(1980), 301

/80/ H.H. Kung, H.S. Jarret, A.W. Sleight, A.Feretti
J. Appl. Phys. 48, 2463 (1977)

/81/ M.A. Butler
J. Appl. Phys. 48, 1914 (1977)

/82/ A.K. Vijh
Oxids and Oxide Films 2, 1 (1973)

/83/ P. Clechet, J.R. Martin, R. Olier, C. Vallouy
C.R. Acad. Sci. Paris C 282, 887 (1976)

/84/ J.G. Bendoraitis, R.E. Salomon
J. Phys. Chem. 69, 3666 (1956)

/85/ A. Güntherschulze, F. Keller
Z. Phys. 75, 78 (1932)

/86/ E.T. Arakawa, M.W. Williams
J. Phys. Chem. Solids 29, 735 (1968)

/87/ U.E. Hochuli
Phys. Rev. 133 A, 468 (1964)

/88/ W.J. Ambs, M.M. Mitchell, Jr.
J. Catal. 82, 226 (1983)

/89/ R. Kramer
Naturwissenschaften 64(5), 269 (1977)

/90/ R.V. Dmitriev, A.N. Detjuk, Ch.M. Minachev, K.-H. Steinberg
Stud. Surf. Sci. Catal. 17, 17 (1983)

/91/ A.J. Robell, E.V. Ballou, M. Boudart
J. Phys. Chem. 68, 2748 (1964)

/92/ G.C. Bond, T. Mallát
J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 77, 1743 (1981)

/93/ N. Kakuta, J.M. White
J. Catal. 97, 150 (1986)

/94/ A. Ekstrom, G.E. Batley, D.A. Johnson
J. Catal. 34, 106 (1974)

/95/ G.E. Batley, A. Ekstrom, D.A. Johnson
J. Catal. 34, 368 (1974)

/96/ Tai-Cheng Sheng, Ian D. Gay
J. Catal. 71, 119 (1981)

/97/ R.A. Dalla Betta, M. Boudart
J. Chem. Soc. Faraday 1 72, 1723 (1976)

/98/ J.B. Peri
J. Phys. Chem. 70(9), 2937 (1966)

/99/ B.J. Finlayson-Pitts
J. Phys. Chem. 86, 3499 (1982)

/100/ K.W. Hipps, E.A. Dunkle, U. Mazur
Langmuir 2(4), 528 (1986)

/101/ C. Lentes
Diplomarbeit, Universität Düsseldorf (1984)

/102/ S.J. Tauster, S.C. Fung, R.L. Garten
J. Amer. Chem. Soc. 100, 170 (1978)

/103/ S.J. Tauster
Amer. Chem. Soc. Symposium Series 298, 1 (1986)

/104/ H. Zuegg, R. Kramer
Amer. Chem. Soc. Syposium Series 298, 145 (1986)

/105/ J.A. Szymura, S.E. Wanke
Catalysis 6, 169 (1983) / London

/106/ T. Ren-Yuan, W. Rong-An, L. Li-Wu
Appl. Catal. 10, 163 (1984)

/107/ G.J. den Otter, F.M. Dautzenberg
J. Catal. 53, 116 (1978)

/108/ E. Borello, A. Zecchina, C. Morterra
J. Phys. Chem. 71(9), 2983 (1967)

/109/ A.W. Adlag, L.D. Schmidt
J. Catal. 22, 260 (1971)

/110/ H. Conrad, G. Ertl, E.E. Latta
Surf. Sci. 41, 435 (1974)

/111/ R.J. Behm, K. Christmann, G. Ertl
Surf. Sci. 99, 320 (1980)

/112/ R.A. Gangi, R.F.W. Bader
Chem. Phys. Lett. 11(2), 216 (1971)

/113/ R.J. Breakspere, D.D. Eley, P.R. Norton
J. Catal. 27, 215 (1972)

/114/ Y. Tsuchiya, Y. Amenomiya, R.J. Cvetanovic
J. Catal. 20, 1 (1971)

/115/ W.C. Conner, R.J. Kokes
J. Catal. 36, 199 (1975)

/116/ D.G. Truhlar, C.J. Horowitz
J. Chem. Phys. 68(5), 2466 (1978)

/117/ S.A. Zav´yalov, I.A. Myasnikov, E.E. Gutman
Dokl. Akad. Nauk SSSR 236(2), 375 (1977)

/118/ K.E. Shuler, K.J. Laidler
J. Chem. Phys. 17(12), 1212 (1949)

FOTODRUCK J. MAINZ GmbH
Neupforte 13, Nähe Markt, D-5100 Aachen
Telefon: (0241) 27305 und (0241) 38606